

Thermische Cyclopropen-Isomerisierungen:
Mechanistische Untersuchungen
von thermisch erzeugten Vinyliden-Intermediaten

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Wilhelm-Karl Graf von der Schulenburg
aus Bielefeld

1. Referent: Prof. Dr. H. Hopf
2. Referent: Prof. Dr. R. Herges

eingereicht am: 12.04.1999

mündliche Prüfung (Disputation) am: 30.06.1999

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

H. Hopf, W. Graf von der Schulenburg, R. Walsh, **First Direct Study of a Non-degenerate Cyclopropene-To-Cyclopropene Isomerisation**, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 415-417; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 381-383.

N. Goldberg, W. Graf von der Schulenburg, **Are Vinylidenes Possible Intermediates in Thermal Rearrangements of Substituted Cyclopropenes? A Theoretical Study**, *Chem. Commun.* **1998**, 2761-2762.

W. Graf von der Schulenburg, H. Hopf, R. Walsh, **Alkyl Migration Aptitudes in the Vinylidene-Acetylene Rearrangement and Isotope Effect in the Vinylidene Formation Process from a deuterium-labelled Cyclopropene**, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1200-1203; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1128-1130.

H. Hopf, W. Graf von der Schulenburg, R. Walsh, **The Extraordinary Interconversion of 1,3-Dimethylcyclopropene and 1-Ethylcyclopropene: A kinetic and mechanistic Study of a thermal Cyclopropene-To-Cyclopropene Rearrangement** (Poster), 14th International Symposium on Gas Kinetics, University of Leeds, UK, 07.-12.09.1996.

W. Graf von der Schulenburg, H. Hopf, R. Walsh, **Mechanistic Study of Vinylidene Intermediates in Thermal Cyclopropene Isomerisations** (Poster), International Conference on Reactive Intermediates and Reaction Mechanisms, Ascona, Schweiz, 12-17.07.1998.

W. Graf von der Schulenburg, H. Hopf, R. Walsh, **Mechanistic Study of Vinylidene Intermediates in Thermal Cyclopropene Isomerisations** (Poster), 15th International Symposium on Gas Kinetics, Universität Bilbao, Spanien, 06.-10.09.1998.

N. Goldberg, W. Graf von der Schulenburg, **Theoretical Characterization of Vinylidenes as Intermediates in Thermal Cyclopropene Isomerizations** (Poster), ORCHEM '98, 11. Vortragstagung, Bad Nauheim, 10.-12.09.1998.

W. Graf von der Schulenburg, H. Hopf, R. Walsh, **Mechanistic Study of Vinylidene Intermediates in Thermal Cyclopropene Isomerisations** (Poster), ORCHEM '98, 11. Vortragstagung, Bad Nauheim, 10.-12.09.1998.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1995 bis August 1998 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig sowie am Department of Chemistry, University of Reading in England unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hopf und Prof. Dr. R. Walsh angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Hopf danke ich für die Themenstellung, für die vielfältige Unterstützung dieser Arbeit sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft und seinen zahlreichen Anregungen.

I am also very grateful to Prof. Dr. R. Walsh for his cooperative support and for the very helpful advice.

Meinen Eltern

sowie

Hinrich und Richard

In memoriam Dr. Hermann Junge

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Isomerisierungen in der organischen Chemie	1
1.2	Vinyliden-Intermediate	2
1.3	Pyrolyse von Cyclopropenen: Erzeugung von Vinylidenen unter milden Bedingungen	4
2.	Reversibilität der Cyclopropen-Vinyliden-Isomerisierung	7
2.1	Synthesen	8
2.1.1	Synthese von 1-(d_3)Methylcyclopropen (14 (4,4,4- d_3))	9
2.1.2	Synthese von 1-Methyl-[2- $d_{0,1}$, 3- $d_{2,2}$]cyclopropen (14 (2,3,3- d_3))	10
2.2	Pyrolyse von 14 (4,4,4- d_3) und 14 (2,3,3- d_3)	10
2.2.1	Thermische Cyclopropen-Cyclopropen-Umlagerung von 14 (4,4,4- d_3) und 14 (2,3,3- d_3)	12
2.2.2	Kinetik der Pyrolyse von 14 (4,4,4- d_3) und 14 (2,3,3- d_3)	18
3.	Isotopeneffekt der Cyclopropen-Vinyliden Isomerisierung	22
3.1	Synthese von 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (35 (2- d_1))	23
3.2	Kinetische Untersuchungen von 35 (2- d_1)	23
3.3	Die Rolle des Wasserstoffatoms bei der Vinylidenbildung (kinetischer Isotopeneffekt)	28
4.	Substitutionseinflüsse der Vinyliden-Isomerisierung	31
4.1	Synthesen	32
4.1.1	Synthese von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (26)	32
4.1.2	Synthese von 1-Isopropylcyclopropen (65)	32
4.2	Kinetische Untersuchungen von 26 und 65	33
4.3	Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit von Vinylidenen	48
5.	Alkyl-Wanderungstendenzen der Vinyliden-Alkin Umlagerung	51
5.1	Synthese der ^{13}C -markierten Cyclopropene 35 (2- ^{13}C) und 26 (2- ^{13}C)	52
5.2	Kinetische Untersuchungen	53
5.3	Alkyl-Wanderungstendenzen	55
5.4	Relative Isomerisierungsgeschwindigkeiten der Vinylidene	58
5.5	Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Cyclopropen-Alkin Isomerisierungen	60
5.6	Überprüfung des Mechanismus der Cyclopropen-Thermolyse mit Hilfe von ^{13}C -Markierungen	62

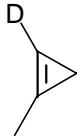

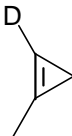
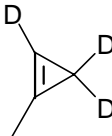
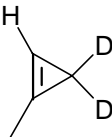
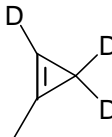
6.	Vinyliden Abfangexperimente	64
6.1	Synthese der Abfangprodukte 128 , 129 , <i>E/Z</i> - 130 und 131	64
6.2	Versuche das Vinyliden 39 abzufangen	65
7.	Theoretische Untersuchungen	67
7.1	Isomerisierungen von Cyclopropan (18) (C_3H_4 -Energiehyperfläche)	67
7.2	Isomerisierungen von 1-Methylcyclopropan (14) (C_4H_6 -Energiehyperfläche)	72
7.3	Isomerisierungen von 1,3-Dimethylcyclopropan (35) und 1-Ethylcyclopropan (36) (C_5H_8 -Energiehyperfläche)	76
7.4	Isomerisierungen von 1,3,3-Trimethylcyclopropan (26) und 1-Isopropylcyclopropan (65) (C_6H_{10} -Energiehyperfläche)	83
7.5	Zur Struktur von Vinylidenen	87
7.6	Vergleich der berechneten und experimentell erhaltenen Aktivierungsenergien	88
8.	Zusammenfassung	91
9.	Experimenteller Teil	97
9.1	Arbeitsmittel und -geräte	97
9.2	Darstellungen der Verbindungen	99
9.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von substituierten Cyclopropanen	99
9.2.2	1-(d_3)Methylcyclopropan (14 (4,4,4- d_3)) und 1-Methyl-[2- $d_{0,1}$, 3- $d_{2,2}$] cyclopropan (14 (2,3,3- d_3))	100
9.2.3	1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropan (35 (2- d_1))	106
9.2.4	1,3,3-Trimethylcyclopropan (26) und 1-Isopropylcyclopropan (65)	107
9.2.5	1,3-Dimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropan (35 (2- ^{13}C))	108
9.2.6	1,3,3-Trimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropan (26 (2- ^{13}C))	110
9.2.7	1-Isopropylidencyclopropan (128) und <i>E/Z</i> -2,3-Dimethyl-1-isopropyliden-cyclopropan (<i>E/Z</i> - 130)	112
9.3	Experimente zur Kinetik der Cyclopropan Isomerisierung	115
9.3.1	Beschreibung der Hochvakuumanlage mit statischen Reaktor zur Durchführung kinetischer Messungen	115
9.3.2	Durchführung der Pyrolysen	117
9.3.3	Meßprogramm	117
9.3.4	Quantitative gaschromatische Analysen	119
9.3.5	Analyse der isotoopen-markierten Pyrolyseprodukte	120
9.4	Identifizierung der Pyrolyseprodukte	120
9.4.1	Pyrolyse von 14 (4,4,4- d_3)	121

9.4.2	Pyrolyse von 14 (2,3,3- d_3)	121
9.4.3	Pyrolyse von 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (35 (2- d_1))	121
9.4.4	Pyrolyse von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (26)	122
9.4.5	Pyrolyse von 1-Isopropylcyclopropen (65)	124
9.4.6	Pyrolyse von 1,3-Dimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropen (35 (2- ^{13}C))	125
9.4.7	Pyrolyse von 1,3,3-Trimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropen (26 (2- ^{13}C))	126
9.4.8	Pyrolyse von 1-Methylcyclopropen (14) mit Olefinen zum Abfangen von Vinyliden 39	127
9.5	Reaktionskinetische Modellierung	128
9.5.1	Pyrolyse von 26 und 65	129
9.5.2	Pyrolyse von 14 (4,4,4- d_3) und 14 (2,3,3- d_3)	131
9.5.3	Pyrolyse von 35 (2- d_1) zur Bestimmung des Isotopeneffektes	131
9.6	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zur Bildung des Vinylidens	132
9.7	Theoretische Untersuchungen der Pyrolysereaktionen	135
10.	Anhang	136
10.1	Zusammenfassung der Meßergebnisse bei den Gasphasen-Thermolysen	137
10.1.1	Pyrolyse von 1-(d_3)Methylcyclopropen (14 (4,4,4- d_3))	137
10.1.2	Pyrolyse von 1-Methyl-[2- $d_{0,1}$, 3- $d_{2,2}$]cyclopropen (14 (2,3,3- d_3))	140
10.1.3	Bildungsgeschwindigkeit von deuterierten Dimethylvinyliden (39 (d_3))	142
10.1.4	Pyrolyse von 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (35 (2- d_1))	143
10.1.5	Isotopenfaktor ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) und Geschwindigkeitskonstante zur Bildung von deuterierten 1-Ethyl-1-methylvinyliden (38 (1- d_1))	149
10.1.6	Pyrolyse von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (26)	150
10.1.7	Pyrolyse von 1-Isopropylcyclopropen (65)	157
10.1.8	Kinetische Daten von 1-Isopropyl-1-methylvinyliden (27)	164
10.2	Energien und geometrische Daten der berechneten Strukturen	166
10.2.1	Thermische Isomerisierung von Cyclopropen (18)	166
10.2.2	Thermische Isomerisierung von 1-Methylcyclopropen (14)	169
10.2.3	Thermische Isomerisierung von Dimethylcyclopropen (35) und 1-Ethylcyclopropen (36)	172
10.2.4	Thermische Isomerisierung von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (26) und 1-Isopropylcyclopropen (65)	179
11.	Literaturverzeichnis	183

Zur Nomenklatur von isotonen-markierten Verbindungen

In dieser Arbeit werden häufig unterschiedliche Isotopomere von isotonen-markierten Verbindungen verwendet. Zur Unterscheidung der Isotopomere wurden isotonen-markierte Verbindungen exakt nach den IUPAC-Regeln benannt.^[85] Dabei wird zwischen isotonen-substituierten und isotonen-angereicherten Verbindungen unterschieden. Isotonen-substituierte Verbindungen enthalten einen oder mehrere Isotope mit einem Gehalt von > 99%. Isotonen-angereicherte Verbindungen stellen eine Mischung von mindestens zwei verschiedenen Isotopomeren dar.

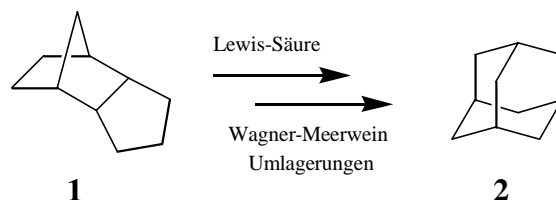
Im folgenden sind einige Beispiele für Verbindungsnamen von isotonen-markierten Verbindungen angegeben:

Verbindungsname nach IUPAC	Strukturformel
1-Methyl-(2- d_1)cyclopropen	
1-Methyl-[2- d_1]cyclopropen	 und 
1-Methyl-(2,3,3- d_3)cyclopropen	
1-Methyl-[2- $d_{0;1}$, 3- $d_{2;2}$]cyclopropen	 und 

1. Einleitung und Problemstellung

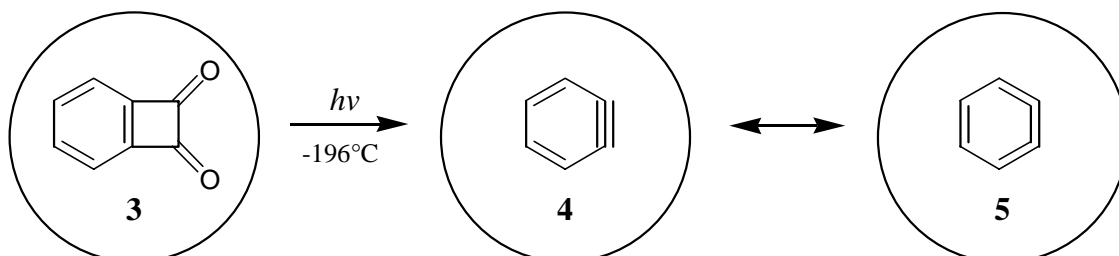
1.1 Isomerisierungen in der organischen Chemie

Die strukturelle Vielfalt der Organischen Chemie wäre nicht denkbar ohne die Eigenschaft von Kohlenstoff, Verbindungen gleicher Zusammensetzung mit unterschiedlichen Strukturen zu bilden, d. h. eine Vielzahl von Isomeren zu erzeugen. Existieren beispielsweise für C_4H_{10} nur zwei Isomere, so findet man für die Summenformel $C_{10}H_{22}$ schon über 70 Verbindungen gleicher Zusammensetzung. Dementsprechend gehören Reaktionen, die einzelne Isomere in andere umzuwandeln vermögen, Isomerisierungs- und Umlagerungsreaktionen, zu den wichtigsten Reaktionen in der Organischen Chemie. Die Mechanismen dieser Reaktionen sind sehr vielfältig und haben die Chemie insgesamt sehr bereichert. Das Spektrum an Isomerisierungen reicht von der einfachen Wasserstoffverschiebung bis zu konzertierten, elektrocyclischen Reaktionen, die von den *Woodward-Hoffmann-Regeln*^[1] beschrieben werden. Faszinierender Weise entstehen dabei manchmal durch Umlagerungen Moleküle mit völlig anderem Kohlenstoffgerüst. Ein Beispiel ist die von *Schleyer et al.*^[2] durchgeführte Umlagerung von Tetrahydrodicyclopentadien (**1**), die unter sauren Bedingungen über mehrere kationische Zwischenstufen (Wagner-Meerwein-Umlagerungen) zum seinerzeit schwer zugänglichen Adamantan (**2**) führt.



Oft verläuft eine Isomerisierung über ein Intermediat, eine meist hochreaktive, kurzlebige Verbindung, die aufgrund ihrer Reaktivität und ihres Verhaltens einen großen Einfluß auf die Produkte und die Produktzusammensetzung einer Reaktion hat. Entsprechend wichtig ist eine Untersuchung von Intermediaten für die Aufklärung eines Reaktionsmechanismus. Wegen der relativ kurzen Lebensdauer gestalten sich Untersuchungen von Intermediaten häufig als schwierig. Deshalb werden meistens indirekte Verfahren verwendet, über die man dann Rückschlüsse über die Reaktivität von Intermediaten erhält. Die vollständige Erfassung eines Mechanismus gleicht einem Puzzlespiel, wonach das Bild eines Mechanismus sukzessiv durch unterschiedliche Methoden aufgeklärt wird. Einer der wichtigsten Methoden ist hierbei die kinetische Untersuchung von Reaktionssystemen, die über reaktive Intermediate verlaufen. Mit Hilfe von Isotopenmarkierungsexperimenten können die Wanderung einzelner Atome bei Umlagerungen quasi visuell verfolgt werden. Über die Reaktivität von Intermediaten können außerdem Abfangexperimente Informationen liefern. Darüber hinaus gibt es

heute, verbunden mit erheblichen apparativen Aufwand, viele moderne, meist spektroskopische Methoden, um reaktive Intermediate zum Teil direkt zu untersuchen. Interessant ist auch die Untersuchung von Intermediaten, die man in sogenannten molekularen Containern chemisch isoliert hat, und dann gut spektroskopisch zu charakterisieren sind.^[3] So ist Didehydrobenzol **4** NMR-spektroskopisch untersucht und daraus Hinweise auf die Bevorzugung der Cumulenstruktur **5** erhalten worden.



Aufgrund der rasanten Entwicklung in der Computertechnologie können heute auch mit Hilfe von quantenchemischen, theoretischen Methoden eine Vielzahl von Informationen über geometrische und energetische Eigenschaften von Intermediaten erhalten werden.

1.2 Vinyliden-Intermediate

Vinylidene sind kurzlebige Carben-Verbindungen im Singulett-Grundzustand^[4-6] und sind aufgrund ihres freien Elektronenpaar und der Doppelbindung extrem reaktiv. Von daher ist eine ungewöhnliche Chemie und Reaktivitätsverhalten bei Vinylidenen zu erwarten.

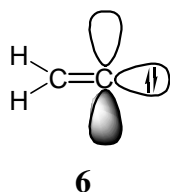
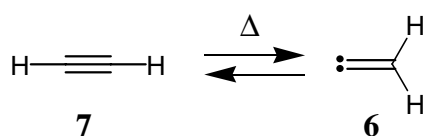
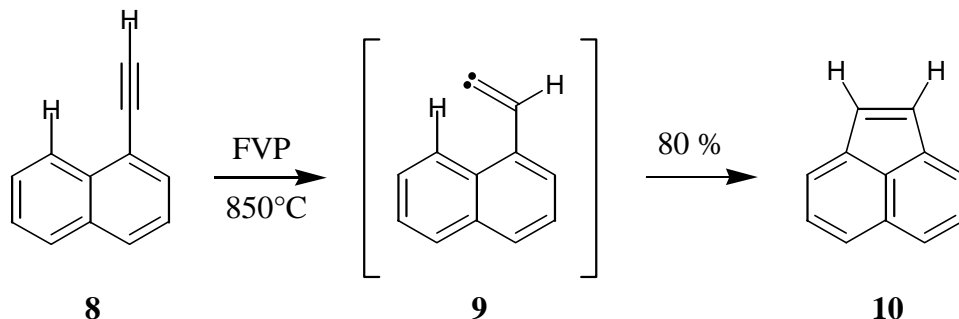


Abbildung 1: Vinyliden im Singulett-Grundzustand

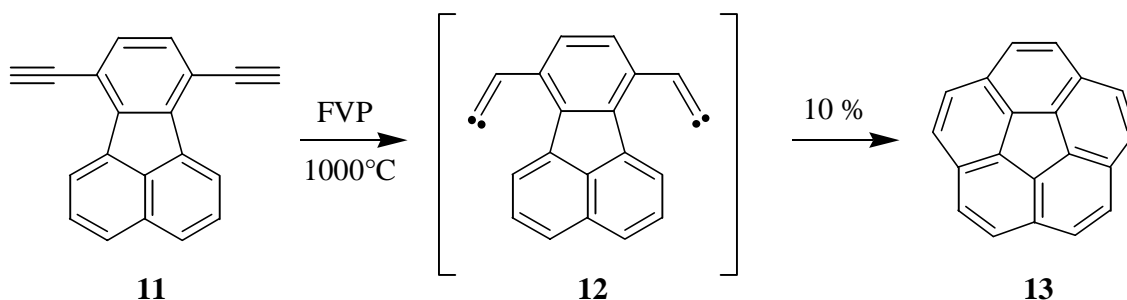
Es existieren mehrere experimentelle als auch theoretische Untersuchungen am Stammsystem $\text{H}_2\text{C}=\text{C}:$ (**6**)^[4, 6-11] und dessen Anion: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^-$,^[6, 12] die belegen, daß das Vinyliden (**6**) in einer flachen Energiemulde ($0.5 - 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[4, 10] liegt und im Picosekundenbereich über eine 1,2-Wasserstoff Verschiebung zum isomeren Acetylen (**7**) umlagert.^[4, 9, 10, 13] Mit Hilfe von Isotopenverteilungsexperimenten von Deuterium- und ^{13}C -markierten Acetylenverbindungen wurden von *Brown et al.*^[14a,b] gezeigt, daß sich Acetylen (**7**) oberhalb von 600°C zu Vinyliden (**6**) umlagert.



Diese Vinyliden-Intermediat-Bildung aus Acetylenen hat man genutzt, um durch Thermolyse neue, meist polykondensierte Aromaten (PAH) herzustellen. Bei Thermolyse von 1-Ethinylnaphthalin (**8**) entsteht unter Flash-Vakuum-Pyrolyse-Bedingungen über das Vinyliden-Intermediat **9** zu 80 % das Acenaphthalin (**10**).^[14a,c]



Vinyliden-Insertionsreaktionen wurden auch genutzt, um bis dahin schwer zugängliche PAH herzustellen. Ein exemplarisches Beispiel stellt die in wenig Schritten verlaufende Corannulen-Synthese von *Scott et al.*^[15] Dabei wird im letzten Schritt durch Pyrolyse von 7,10-Diethynylfluoranthren (**11**) in 10 % Ausbeute Corannulen (**13**) erhalten.



Eine Vielzahl von verschiedenen PAH sowie Rußpartikel und unter bestimmten Bedingungen auch Fullerene entstehen in brennstoffreichen Acetylenflammen.^[16] Daher ist es wahrscheinlich, daß bei höheren Temperaturen auch Vinylidene bei der Bildung von kondensierten Aromaten, vielleicht sogar bei der Bildung von Fullerenen eine Rolle spielen.

Obwohl einige Beispiele vor allem von Insertionsreaktionen^[14, 17, 18] von Vinyliden-Intermediaten bekannt sind, weiß man bisher nur recht wenig über das chemische und reaktive Verhalten von Vinylidenen selber. Eine Untersuchung und Aufklärung würde nicht nur dazu beitragen, Reaktionen mit Vinylidenen zu verstehen und neue Reaktionen vorauszusagen, es würde auch zu einem besseren Verständnis von Natur und Verhalten der π -Elektronenbindung und der freien Elektronenpaare am Kohlenstoff führen.

Die Erzeugung von Vinylidenen aus Acetylenen erfordert für mechanistische Untersuchungen indes zu hohe Temperaturen ($> 600^{\circ}\text{C}$),^[14] so daß ein neuer Zugang zur schonenden Generierung von Vinylidenen erforderlich war.

1.3 Pyrolyse von Cyclopropenen: Erzeugung von Vinylidenen unter milden Bedingungen

Hochgespannte Cyclopropene, wie zum Beispiel 1-Methylcyclopropen (**14**), bilden schon oberhalb einer Pyrolysetemperatur von 180°C durch Ringöffnung eine Vielzahl von isomeren Alkinen und Dienen (in diesem Fall **15** - **17**).^[19]

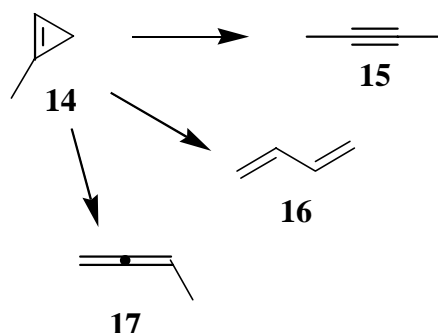
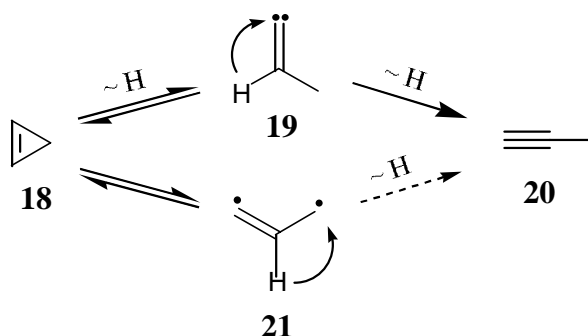
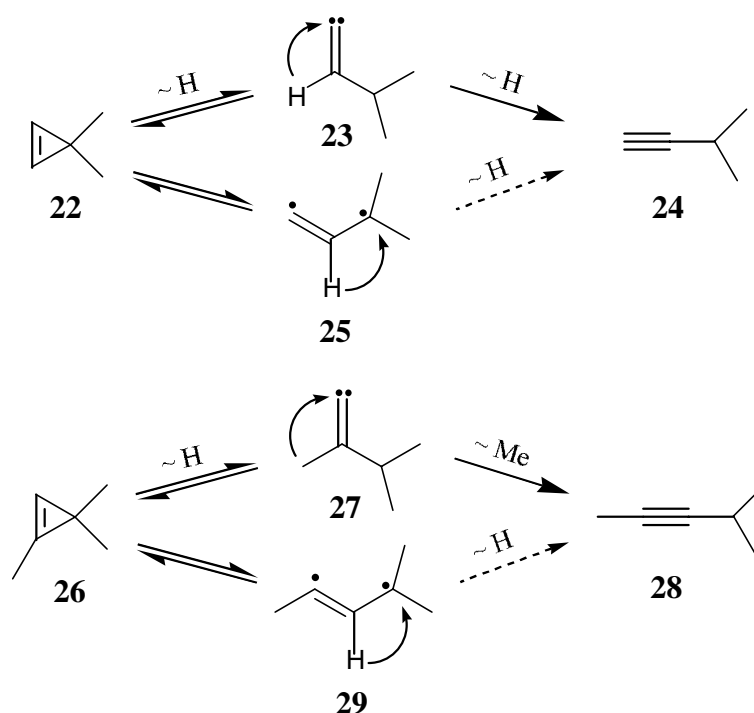


Abbildung 2: Cyclopropenpyrolyse anhand von 1-Methylcyclopropen (**14**)

Zunächst hat man hierbei angenommen, daß analog zu dem Mechanismus der Cyclopropan-Thermolyse die Produkte über Diradikale entstehen.^[19-21] Theoretische Berechnungen von *Yoshimine et al.*^[22] am Cyclopropan (**18**) zeigten jedoch zum ersten Mal, daß die Alkinbildung über das Vinyliden (**19**) energetisch günstiger ist, als der Reaktionsweg über das Diradikal-Intermediat **21**. Das Vinyliden entsteht dabei reversibel über eine 1,2-Wasserstoff-Wanderung, welches dann über eine weitere 1,2-Wasserstoff-Verschiebung zum Propin isomerisiert. Ein Vinyliden-Intermediat war in der Cyclopropen-Thermolyse zunächst nicht erwartet worden, da das Vinyliden als zu reaktiv eingeschätzt wurde, und seine Entstehung mit einer Wasserstoffverschiebung verbunden ist. Im Gegensatz zur Diradikal-Bildung, die einer homolytischen C-C-Bindungsspaltung entspricht und daher bevorzugt ablaufen sollte.

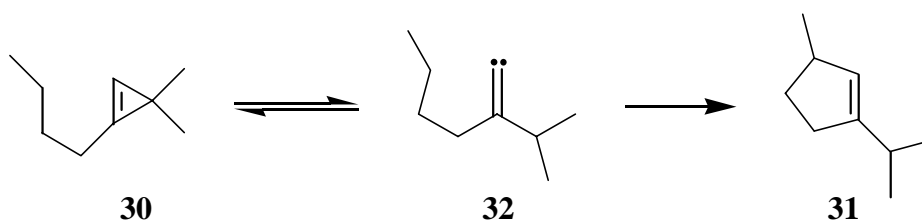


Den ersten experimentellen Hinweis auf ein Vinyliden-Intermediat in der Cyclopropen-Thermolyse lieferten *Walsh et al.*^[23] durch kinetische Untersuchung von 3,3-Dimethylcyclopropen (**22**) und 1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**). Dabei wurde beobachtet, daß die Bildungsrate von **28** um das 9-fache niedriger lag als die von **24**.

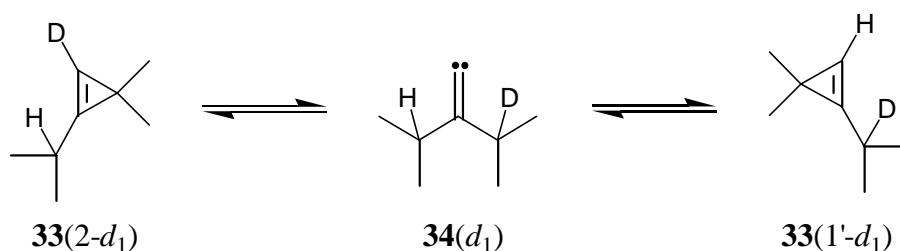


Dies lässt sich plausibel mit dem Vinyliden-Mechanismus erklären, da die Bildung von 4-Methyl-2-pentin (**28**) ausgehend vom Vinyliden **27** mit einer deutlich langsameren Alkylwanderung verbunden ist, im Vergleich zur Bildung von 3-Methyl-1-butin (**24**) aus Vinyliden **23**, die über eine relativ schnelle 1,2-Wasserstoffwanderung verläuft.

Ein weiteres Indiz für die Beteiligung des Vinylidens in der thermischen Isomerisierung von Cyclopropenen führten *Hopf, Plagens und Walsh* mit Hilfe eines intramolekularen Abfangexperiment an.^[24] Sie fanden bei der Pyrolyse von 1-Butyl-3,3-dimethylcyclopropen (**30**) unter den Produkten das 1-Isopropyl-3-methylcyclopenten (**31**), dessen Entstehung sich über ein entsprechendes Vinyliden **32** mit anschließender 1,5-C,H-Insertion erklären lässt.

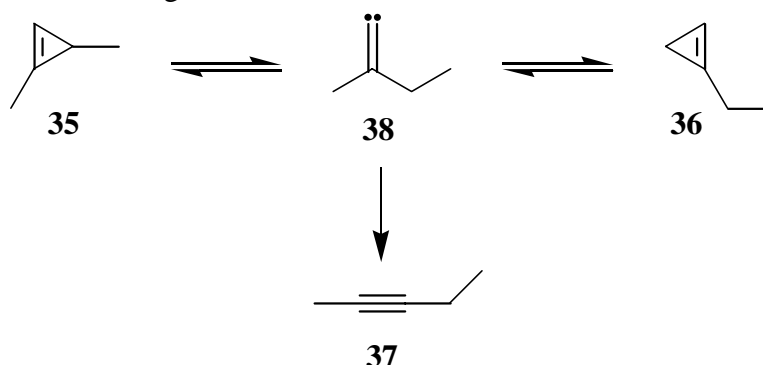


Fast zur selben Zeit beobachteten *Jones et al.*^[25] eine Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung von 1-Isopropyl-2-deuterio-3-dimethylcyclopropen (**33**(2- d_1)) über das Vinyliden **34**(d_1) zum isotopomeren Cyclopropen **33**(1'- d_1) und konnten damit außerdem die Reversibilität der Cyclopropenringöffnung zeigen.



Allerdings betrug der Anteil von **33**(1'- d_1) nur 0.5 % bei 90 % Umsatz aufgrund der in Konkurrenz auftretende hohe Dienbildung bei Pyrolysereaktionen von 1-Alkyl-3,3-dimethylcyclopropenen.^[24b, 25]

Einen ähnlichen Hinweis auf die Beteiligung des Vinylidens in der thermischen Cyclopropen-Isomerisierung haben wir in einer kinetischen Studie der entarteten Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung von 1,3-Dimethylcyclopropen (**35**) und 1-Ethylcyclopropen (**36**) erhalten.^[26, 27] Während die Pyrolyse von Cyclopropen **35** als Hauptprodukt 2-Pentin (**37**) und das isomere Cyclopropen **36** bis zu 1.1 % ergab, bildet sich bei der Pyrolyse von **36** neben **37** als Hauptprodukt bis zu 10 % an isomeren Cyclopropen **35**. Dies stellt die erste direkte Untersuchung einer Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung dar.



Aus der Analyse der kinetischen Ergebnisse wurden die Geschwindigkeitskonstanten aller Teilreaktionen sowie die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten des Vinylidens **38** erhalten. Dazu konnten auch die relativen Geschwindigkeiten der Isomerisierungsprodukte ausgehend vom Vinyliden **38** zu den isomeren Cyclopropenen **35** und **36** sowie zum Alkin **37** bestimmt werden.

Aus diesen Untersuchungen geht zum ersten Mal eindeutig hervor, daß in der Cyclopropen-Pyrolyse die Bildung von Alkinen und cyclischen Pyrolyseprodukten über das Vinyliden-Intermediate verläuft. Im Gegensatz zur Acetylen-Vinyliden-Umlagerung bildet sich das Vinyliden schon oberhalb von 180°C, so daß die Cyclopropen-Thermolyse für die mechanistische Untersuchung von Vinylidenen geeignet ist. Dies zeigen nicht zuletzt die oben aufgeführten, zum Teil recht ungewöhnlichen Reaktionen, die durch die hinreichend selektive Reaktivität der Vinyliden-Intermediate verursacht werden.

In dieser Arbeit soll das mechanistische Verhalten der Vinylidene mit Hilfe von kinetischen Methoden verbunden mit Isotopenverteilungsexperimenten sowie Abfangexperimenten untersucht und die relative Stabilität der Vinylidene mit *ab initio* und DFT Methoden analysiert werden.

2. Reversibilität der Cyclopropen-Vinyliden-Isomerisierung

Die Reversibilität der Vinylidenbildung wurde, wie oben erwähnt, anhand der kinetischen Untersuchung von **35** und **36** gezeigt. Allerdings kann die gegenseitige Umwandlung der isomeren Cyclopropene über das Vinyliden durch die bevorzugte Bildung eines Cyclopropens begünstigt sein, und somit nicht nur die Reversibilität, sondern auch den Antrieb zur Bildung des stabileren Cyclopropens wiedergeben. Dies könnte gerade am Beispiel der Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung von **35** und **36** der Fall sein, da aus **36** sehr viel mehr **35** entsteht (bis zu 10 %) als umgekehrt von **35** zum isomeren **36** (bis zu 1.1 %). Mit Hilfe der Untersuchung von isomeren Cyclopropenen läßt sich nicht das Ausmaß der Reversibilität der Vinylidenbildung und Rückreaktion abschätzen.

Dieses Problem läßt sich umgehen, in dem man ein Paar von isotopomeren Cyclopropenen untersucht, die folgende Eigenschaften besitzen:

- Es existieren nur zwei Isotopomere
- Es existiert kein weiteres isomeres Cyclopropen
- Thermolyse soll eine mit dem Vinyliden verbundene hohe Alkinbildung besitzen
- Thermolyse soll möglichst wenige Produkte erzeugen, um die Analyse und Interpretation der Ergebnisse zu erleichtern

Isotopomere des 1-Methylcyclopropens (**14**) stellen die Verbindungen der Wahl dar, die weitgehend alle dieser Erfordernisse erfüllen. Schon 1984 wurde das Cyclopropen **14** von Hopf, Wachholz und Walsh^[28] kinetisch untersucht, so daß die Produktzusammensetzung und Kinetik bekannt war.

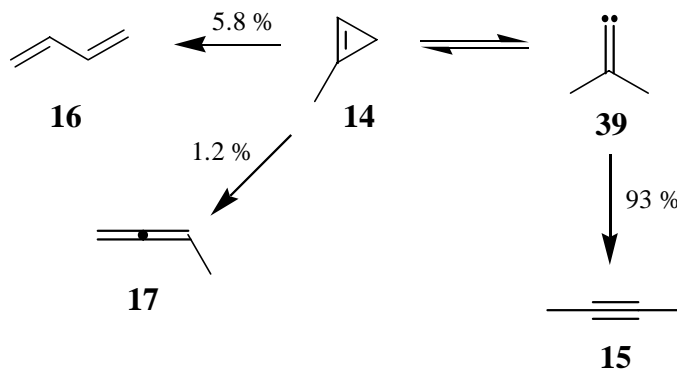


Abbildung 3: Pyrolyse von 1-Methylcyclopropen (**14**)

Pyrolyse von **14** ergibt zu 93 % 2-Butin (**15**), 5.8 % 1,3-Butadien (**16**) und 1.2 % 1,2-Butadien (**17**).^[28]

Für die vorliegende Untersuchung wurden die Isotopomere 1-(d_3)Methylcyclopropen (**14**(4,4,4- d_3)) und 1-Methyl-[2- $d_{0,1}$, 3- $d_{2,2}$]cyclopropen (**14**(2,3,3- d_3)) gewählt, die sich bei Pyrolyse ineinander umwandeln sollten.

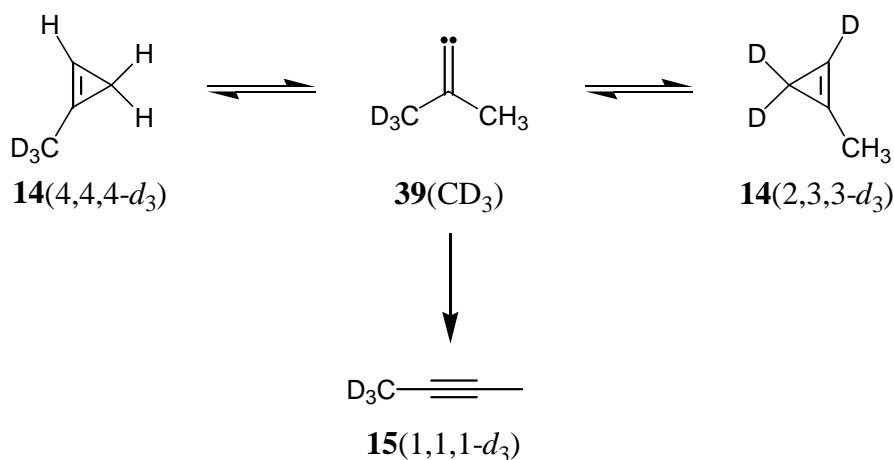


Abbildung 4: Reversible Umwandlung von **14**(4,4,4- d_3) und Isotopomer **14**(2,3,3- d_3)

Bemerkenswert ist, daß diese Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung einen vollständigen Austausch der Wasserstoffisotope am Cyclopropen **14** darstellt.

2.1 Synthesen

Es wurde eine Synthese gewählt, die möglichst beide Isotopomere in der gleichen Synthesesequenz in wenigen Schritten mit unterschiedlich deuterierten Reagenzien liefert.

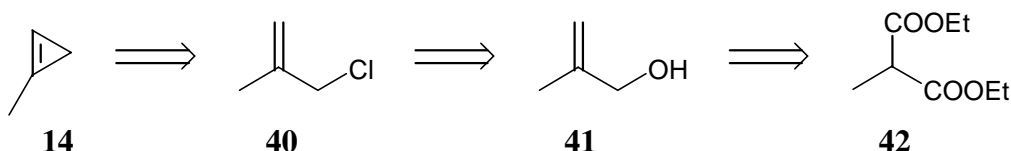
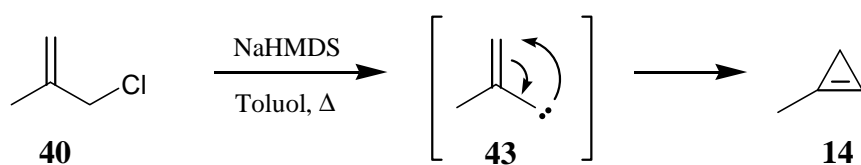


Abbildung 5: Retrosynthese von 1-Methylcyclopropen (**14**)

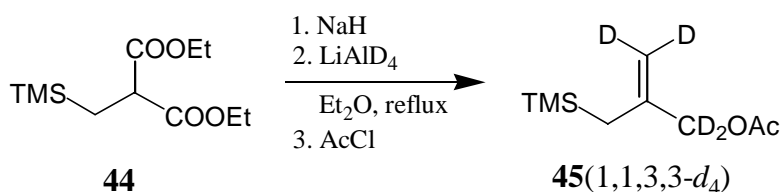
1-Methylcyclopropen **14** wurde bisher vorwiegend durch intramolekulare Insertion von Vinylcarben **43** aus Vinylchlorid **40** mit Hilfe von Natriumamid hergestellt.^[29] Allerdings besitzt diese Methode den Nachteil, daß das Natriumamid beim Cyclopropen Protonenaustauschreaktionen an der Cyclopropendoppelbindung begünstigt, was zur Folge hat, daß Deuterium relativ leicht mit Wasserstoff ausgetauscht werden kann. Deshalb wurde ein neues Verfahren von *Binger et al.*^[30] angewendet, das als Base Natriumhexamethyldisilazan (NaHMDS) verwendet.



Das Allylchlorid **40** wurde durch Chlor-Substitution von Allylalkohol **41** erhalten. Um

unerwünschte Umlagerungsreaktionen zu vermeiden, wurde statt Thionylchlorid Hexachloraceton als Chlorierungsagens verwendet.^[31]

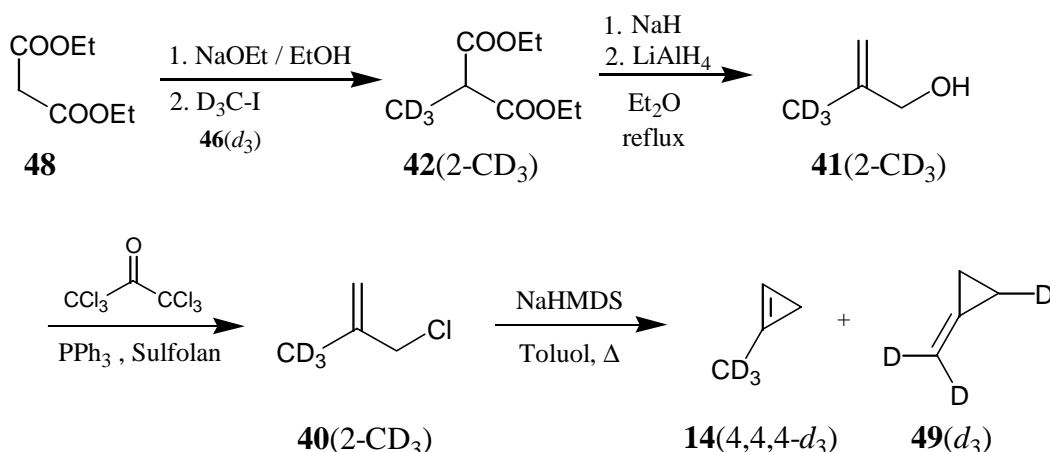
Der entscheidende Reaktionsschritt ist einer Reaktion von *Trost et al.* ^[32] entnommen, wobei aus einem Malonsäurediester-Derivat **44** mit Hilfe von Lithiumaluminiumdeuterid LiAlD_4 ein selektiv, markierter Vinylalkohol **45**(1,1,3,3- d_4) hergestellt werden kann. Diese Reaktion wurde, um den flüchtigen Vinylalkohol **41** besser isolieren zu können, durch Umstellung des Lösungsmittels auf Diethylether modifiziert.



Der Vorteil dieser Reaktion besteht darin, daß man natürlich auch Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4 zur Herstellung von unmarkierten Verbindungen verwenden kann, so daß man elegant die gleiche Reaktionssequenz für beide Isotopomere verwenden kann.

2.1.1 Synthese von 1-(d_3)Methylcyclopropen (**14**(4,4,4- d_3))

Zur Synthese von 1-(d_3)Methylcyclopropen (**14**(4,4,4- d_3)) wurde zuerst 2-(d_3)Methylmalonsäurediethylester aus Malonsäurediethylester **48** und deuterierten Methyljodid (**46**(d_3)) in 58 % Ausbeute erhalten. Darauf folgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gab den Vinylalkohol **41**(2- CD_3) in 78 % Ausbeute (Versuch 1). Zusätzlich entstand als Nebenprodukt das weiter reduzierte 2-Methyl-1-(3,3,3- d_3)propanol (**47**(3,3,3- d_3)) in 10 % Ausbeute. Chlorsubstitution mit Hexachloraceton lieferte in Versuch 3 das entsprechende Vinylchlorid **40**(2- CD_3) in 88 % Ausbeute.

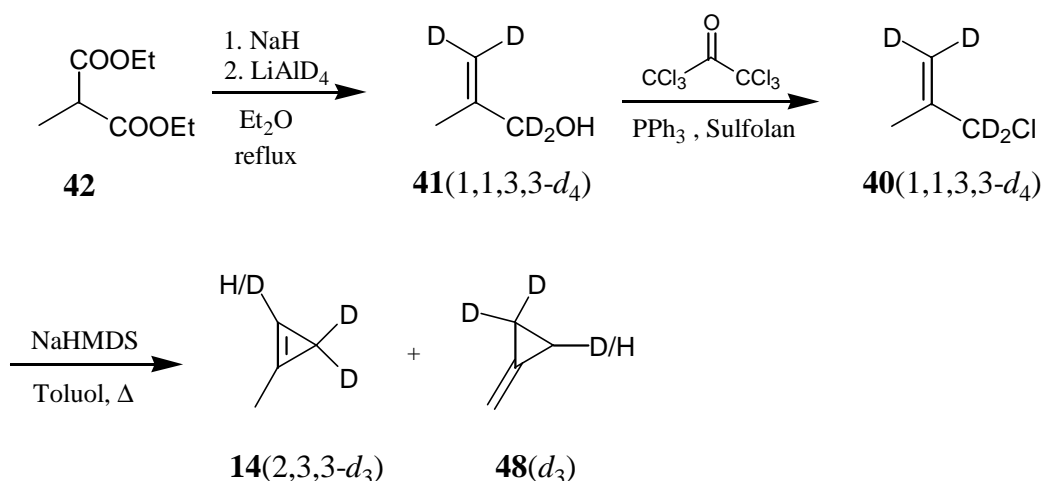


Das Cyclopropen **14**(4,4,4- d_3) wurde schließlich in 27 % Ausbeute mit einem für die kinetische Untersuchung erforderlichen Deuterierungsgrad von 98.5 % erhalten (Versuch 5). Aufgrund der Flüchtigkeit des Cyclopropens (Siedetemperatur um 0°C) sowie seiner Tendenz zu oligomerisieren, ist vermutlich ein Teil des Produkts während der

gaschromatischen Reinigung verlorengegangen.

2.1.2 Synthese von 1-Methyl-[2- $d_{0,1}$, 3- $d_{2,2}$]cyclopropen (**14**(2,3,3- d_3))

Die Synthese von 1-Methyl-[2- $d_{0,1}$, 3- $d_{2,2}$]cyclopropen (**14**(2,3,3- d_3)) erfolgte analog zur Synthese des Isotopomers **14**(4,4,4- d_3). 2-Methyl-2-(1,1,3,3- d_4)propen-1-ol (**41**(1,1,3,3- d_4)) wurde in Versuch 2 durch Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid in 40 % Ausbeute erhalten. Die Ausbeute an Vinylalkohol **41**(1,1,3,3- d_4) liegt im Vergleich zur Ausbeute am isotopomeren **41**(2- CD_3) deutlich niedriger, was vermutlich auf die Qualität der verwendeten Lithiumaluminium-Verbindung zurückzuführen ist. Das hier genutzte Lithiumaluminiumdeuterid war deutlich weniger reaktiv als das unmarkierte Lithiumaluminat. Auch hier entstand als Nebenprodukt ein gesättigter Alkohol: 2-Methyl-1-(1,1,3,3,3- d_5)propanol (**47**(1,1,3,3,3- d_5)). Das Vinylchlorid **40**(1,1,3,3- d_4) wurde in 91 % Ausbeute aus dem entsprechenden Vinylalkohol **41**(1,1,3,3- d_4) in Versuch 4 erhalten.



Die Synthese des Cyclopropens **14**(2,3,3- d_3) gelang in Versuch 6 in 13 % Ausbeute. Allerdings fand doch im hohen Maße ein Deuterium-Wasserstoff-Austausch statt, so daß die Isotomere 1-Methyl-(2,3,3- d_3)cyclopropen (**14**(2,3,3- d_3)) mit einem Anteil von 37 % und 1-Methyl-(3,3- d_2)cyclopropen (**14**(3,3- d_2)) in 63 % entstanden. Aufgrund der Flüchtigkeit des Cyclopropens (Siedetemperatur um $0^\circ C$) sowie seiner Oligomerisierungsneigung ist vermutlich wieder ein Teil des Produkts während der gaschromatischen Reinigung verloren gegangen.

Diese isotopomere Mischung hatte Konsequenzen für die kinetische Untersuchung. Allein die Pyrolyse von **14**(3,3- d_2) bildet zwei weitere Cyclopropen-Isotomere. Dazu kommt noch das Isotopomer von **14**(2,3,3- d_3).

2.2 Pyrolyse von **14**(4,4,4- d_3) und **14**(2,3,3- d_3)

Die kinetischen Untersuchungen wurden an einer Hochvakuumanlage mit statischem

Reaktor durchgeführt (siehe Kapitel 9.3.1 auf Seite 115). Die Proben enthielten durch die Synthese deuteriertes Methylencyclopropan **47**(d_3), welches als interner Standard zur Kontrolle der Massenbilanz diente. Frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß **47**(d_3) unter den verwendeten Pyrolysebedingungen inert ist.^[28a] Aufgrund der Neigung von 1-Methylcyclopropen (**14**) schon bei tiefen Temperaturen zu oligomerisieren, wurde die Probe in *n*-Decan bei -26°C aufbewahrt. Vor der Pyrolyse wurde das Cyclopropen durch Tieftemperaturdestillation gereinigt.

Die Pyrolyseprodukte konnten alle anhand der GC-Retentionszeiten und beim Hauptprodukt **15**(1,1,1- d_3) durch ^1H NMR-Spektroskopie identifiziert werden und entsprachen alle in der Literatur bekannten Produkte.^[28] Das Verhältnis der Isotopomere wurde durch ^1H NMR-Analyse ermittelt.

Die Pyrolysen wurden bei zwei Temperaturen, bei $T = 219.7^\circ\text{C}$ und $T = 229.7^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei jeder Temperatur wurden jeweils fünf bis sechs Pyrolysen ausgeführt. Dabei wurde die Reaktionszeit so gewählt, daß die erzielten Umsätze zwischen 17 % bis 77 % lagen, so daß eine ^1H NMR-Analyse zur Bestimmung des Isotopomerenanteils noch möglich war. Die Reaktionszeiten reichten somit von 15 min (229.7°C) bis 5 h (219.7°C).

2.2.1 Thermische Cyclopropen-Cyclopropen-Umlagerung von **14**(4,4,4- d_3) und **14**(2,3,3- d_3)

Wie aus Abbildung 6 ersichtlich entsteht bei der Pyrolyse von **14**(4,4,4- d_3) das isotopomere Cyclopropens **14**(2,3,3- d_3) bis zu 5 %. Dies zeigt deutlich die Reversibilität der Cyclopropen-Vinyliden-Isomerisierung. Allerdings ist, wie in Abbildung 8 (Seite 14) ersichtlich, die Entstehung des isotopomeren Cyclopropens **14**(2,3,3- d_3) mit einer relativ langsamen Deuteriumwanderung verbunden, so daß die Rückreaktion des Vinylidens **39**(CD₃) zum Cyclopropen **14**(4,4,4- d_3) deutlich höher sein muß. Anzumerken ist, daß die ¹H NMR Signale sehr klein waren, so daß der Fehler der Isotopomerenzusammensetzung ca. 11 % beträgt.

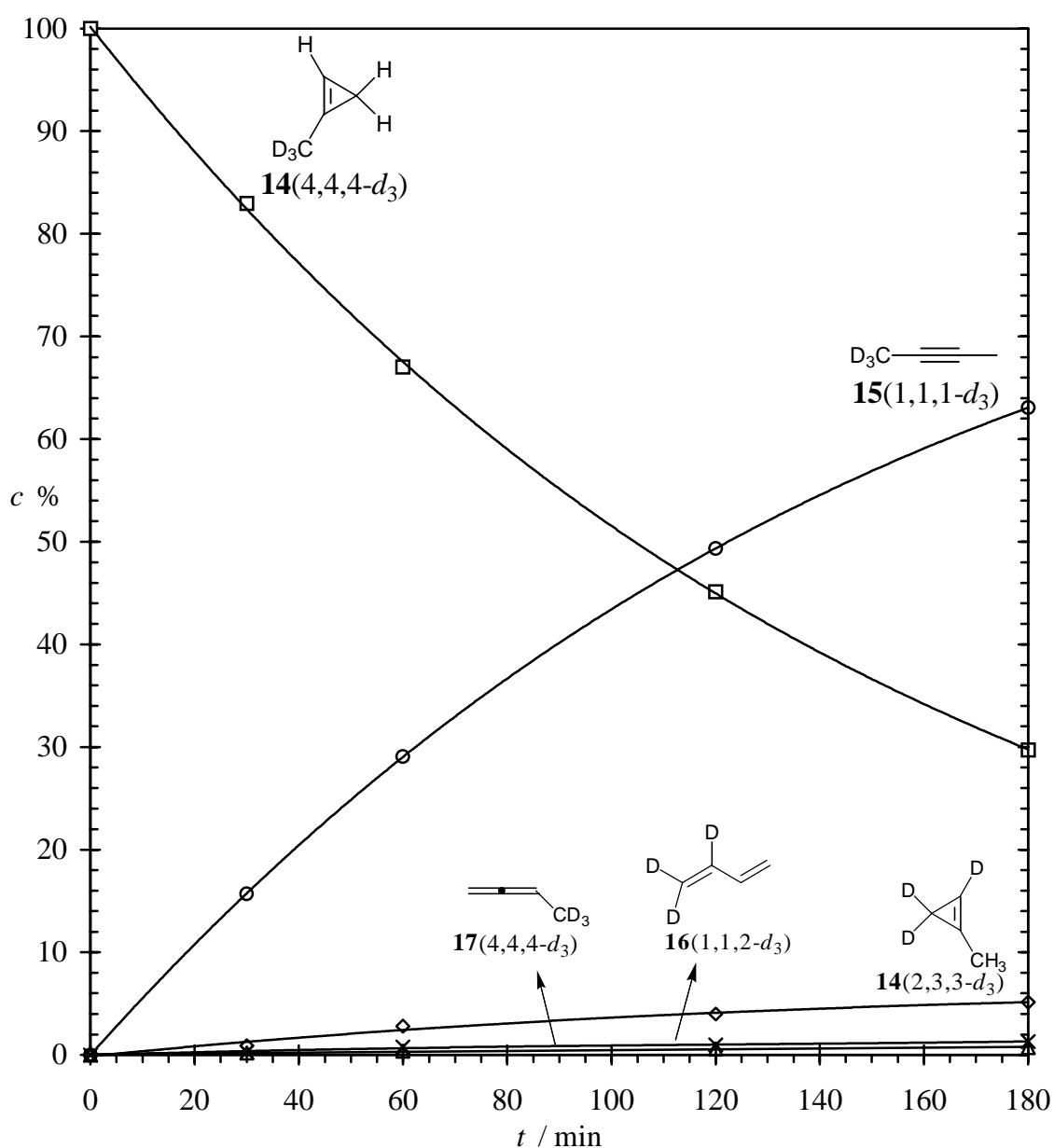


Abbildung 6: Zeitabhängigkeit des Umsatzes von **14**(4,4,4- d_3) bei $T = 219.7^\circ\text{C}$

Bei der Produktverteilung ist aufgrund der Entstehung von **14**(2,3,3- d_3) eine leichte Abnahme von **15**(1,1,1- d_3) sowie von **17**(d_3) bei gleichzeitiger leichten Zunahme von **16**(1,1,2- d_3) zu erkennen. Legt man den in Abbildung 8 (Seite 14) dargestellten Reaktionsmechanismus zu Grunde, wird deutlich, daß mit der Bildung und gleichzeitiger Isomerisierung von **14**(2,3,3- d_3) das Butadien **16**(1,1,2- d_3) aufgrund der Wasserstoffwanderung vergleichsweise schneller gebildet wird als bei der von **14**(2,3,3- d_3) ausgehenden Isomerisierung.

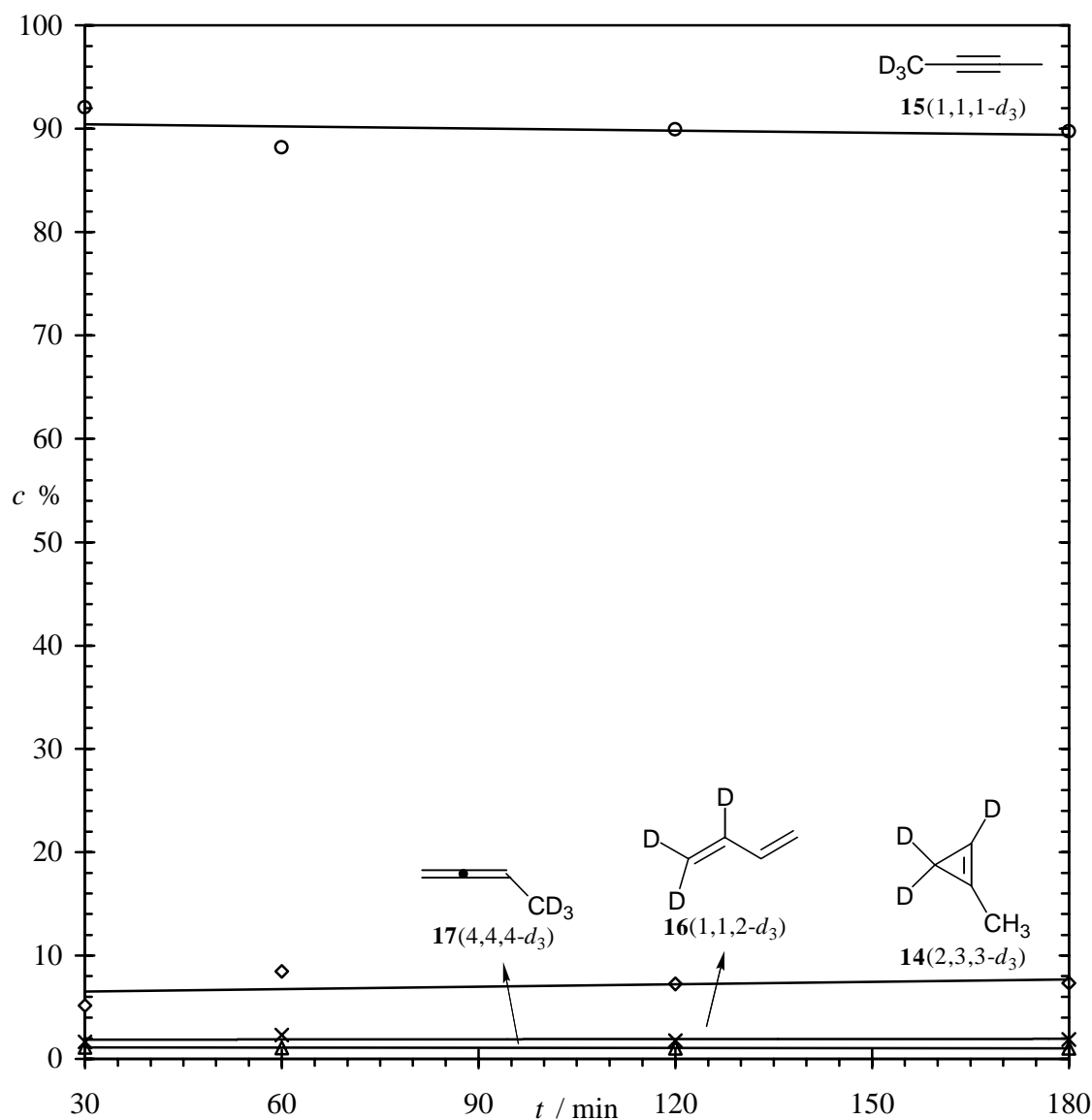
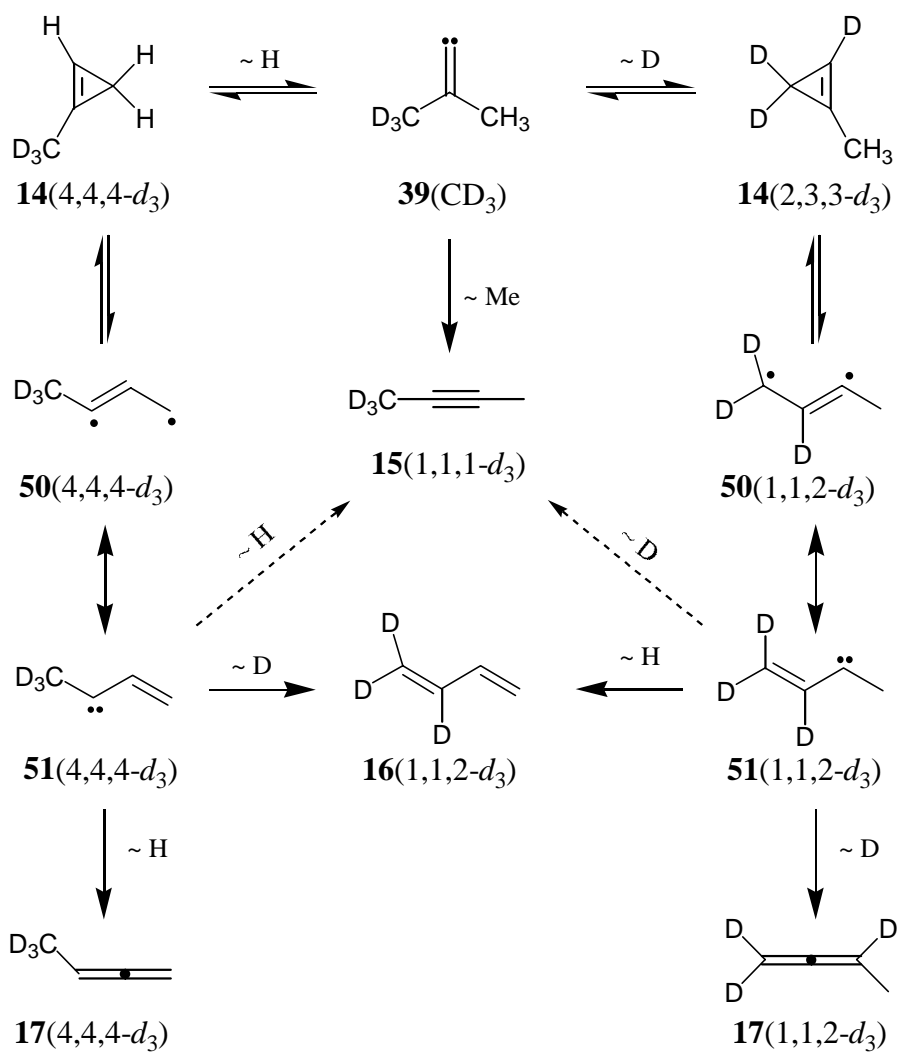


Abbildung 7: Zeitabhängigkeit der Produktzusammensetzung von **14**(4,4,4- d_3) bei $T = 219.7^\circ\text{C}$


 Abbildung 8: Mechanismus der Pyrolyse von 1-(d_3)Methylcyclopropen (**14**(4,4,4- d_3))

Aufgrund des während der Synthese gebildeten Isotopomerengemisches von **14**(2,3,3- d_3) war es nicht möglich, den Anteil der insgesamt fünf Isotopomere zu bestimmen.* Um dennoch kinetische Isotopeneffekte und daraus Rückschlüsse auf dem Mechanismus zu erhalten, wurde die Produktzusammensetzung der Pyrolysen gaschromatographisch bestimmt und die Kinetik entsprechend analysiert. Abbildung 9 zeigt die Bildung der Pyrolyseprodukte. Die beim Vergleich zur Pyrolyse von **14**(4,4,4- d_3) (Abbildung 6, Seite 12) erhöhte Bildung des Diens **16**(1,1,2- d_3) lässt sich mit der zur Dienbildung verbundenen schnelleren Wasserstoffwanderung während der Pyrolyse von **14**(2,3,3- d_3) erklären.

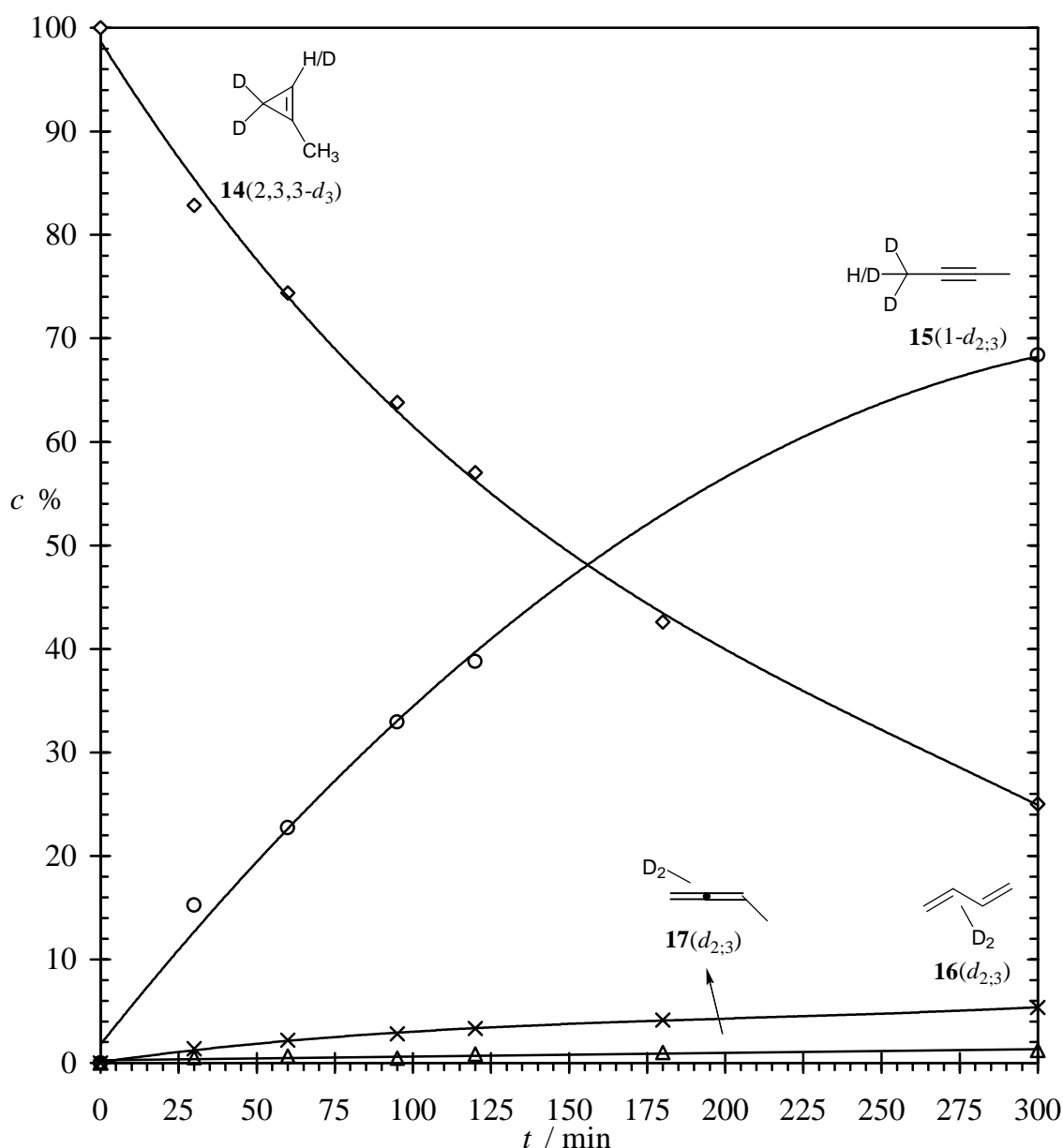


Abbildung 9: Zeitabhängigkeit des Umsatzes von **14**(2,3,3- d_3) bei $T = 219.7^\circ\text{C}$

* Die kinetische Analyse der ^1H NMR-Ergebnisse ergeben ein nicht lösbares Gleichungssystem aus drei Gleichungen mit drei unbekannten, unabhängigen Variablen.

Bei der in Abbildung 10 dargestellten Produktverteilung ist aufgrund der Entstehung der Isotopomere **14**(4,4,4- d_3) und **14**(3,3- d_2) eine Zunahme von **15**(1,1- d_2) und **15**(1,1,1- d_3), bei gleichzeitiger leichter Abnahme von **16**(1,1,2- d_3) und **16**(d_2) sowie von **17**(d_3) und **17**(d_2), zu erkennen. Dies läßt sich gut mit dem in Abbildung 8 (Seite 14) und Abbildung 11 (Seite 17) gezeigten Reaktionsmechanismus vereinbaren, da mit der Bildung und gleichzeitiger Isomerisierung der Cyclopropene **14**(4,4,4- d_3) und **14**(3,3- d_2), die Bildung der Butine **15**(1,1- d_2) und **15**(1,1,1- d_3) durch Wasserstoffwanderung schneller, die Bildung der Diene **16**(1,1,2- d_3), **16**(d_2), **17**(d_3) und **17**(d_2) durch vermehrte Deuteriumverschiebung langsamer verläuft.

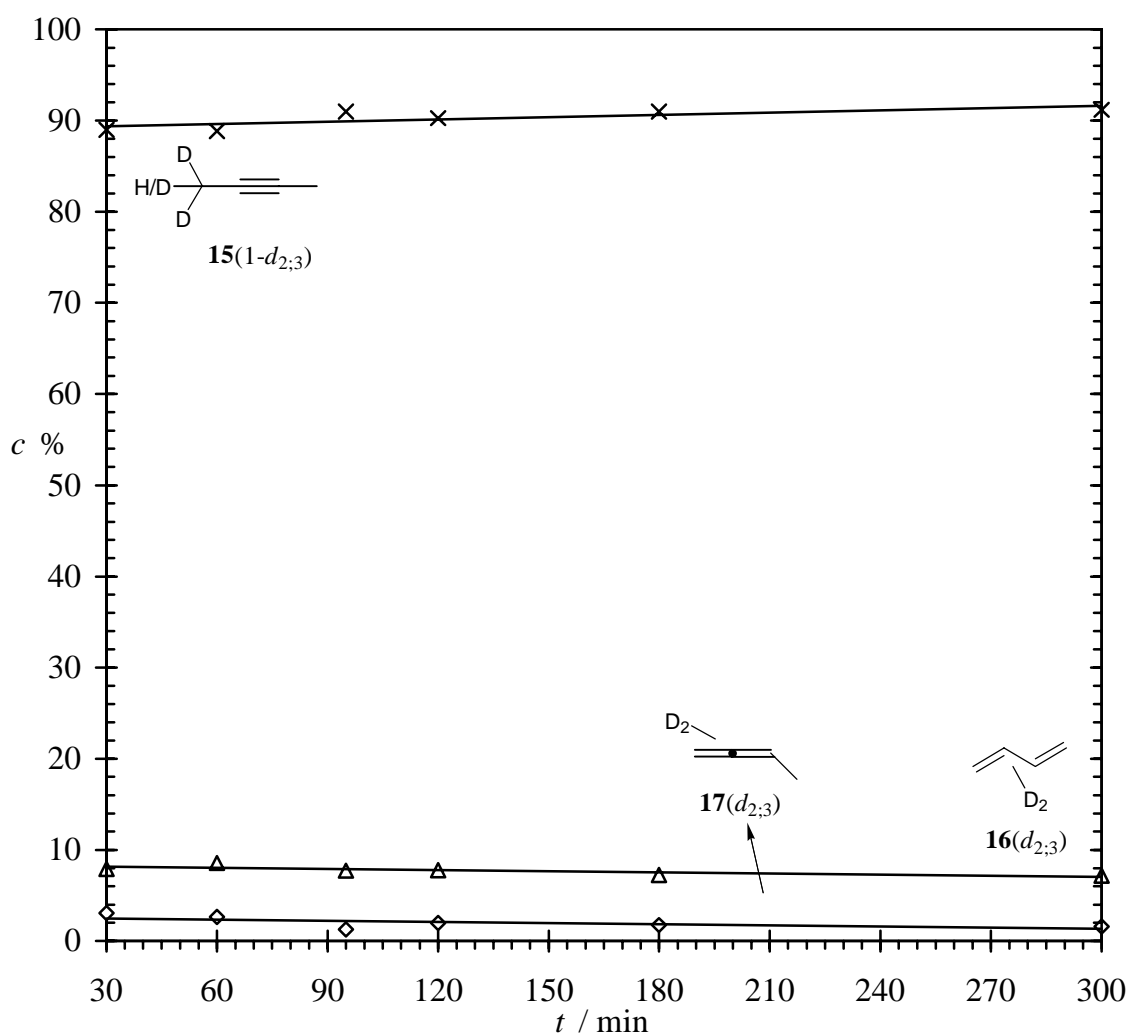


Abbildung 10: Zeitabhängigkeit der Produktzusammensetzung von **14**(2,3,3- d_3)
bei $T = 219.7^\circ\text{C}$

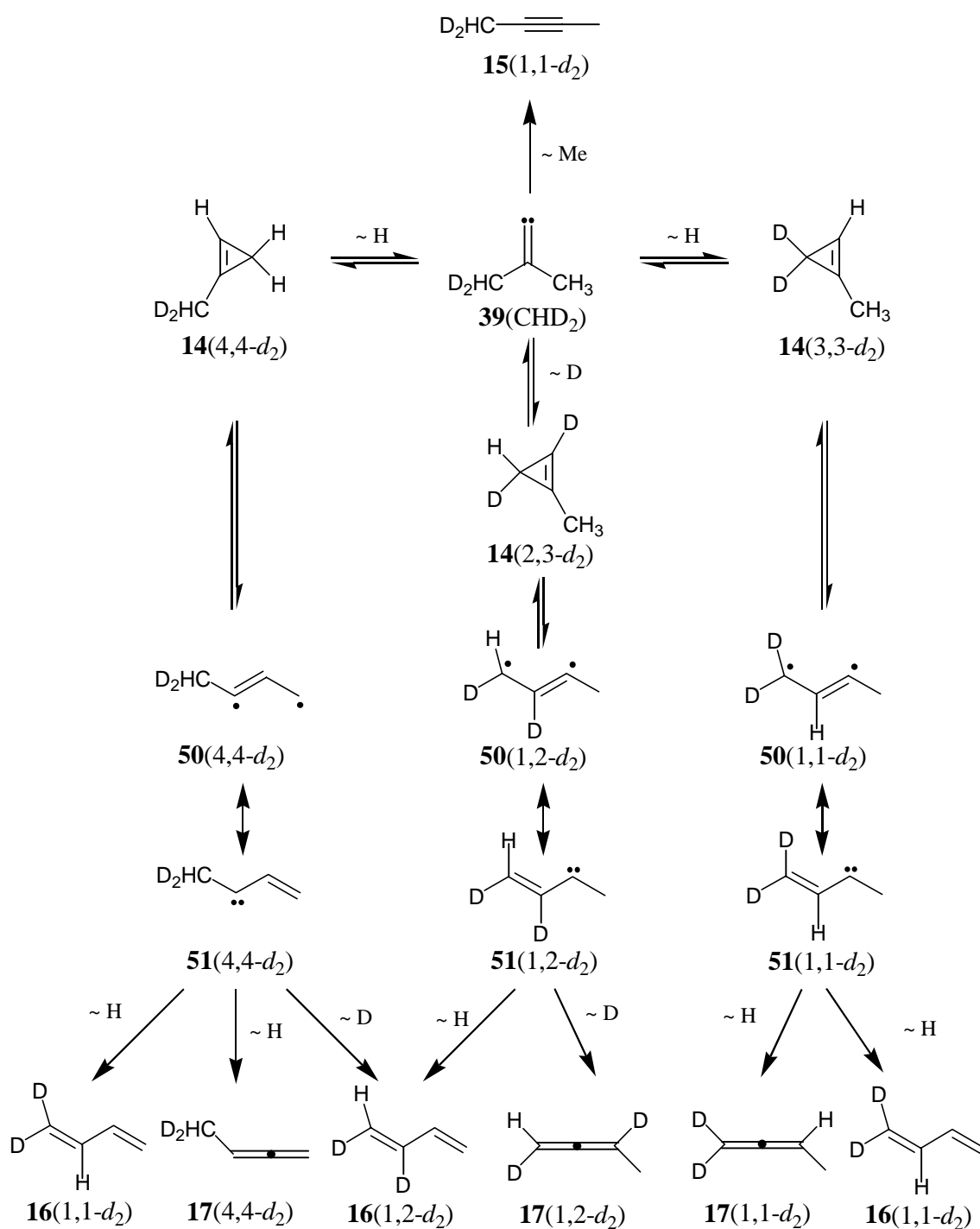


Abbildung 11: Mechanismus der Pyrolyse von 1-Methyl-[2-d_{0,1}, 3-d_{2,2}]cyclopropen (**14(2,3,3-d₃)**)

2.2.2 Kinetik der Pyrolyse von **14**(4,4,4- d_3) und **14**(2,3,3- d_3)

Aus der Auftragung des Logarithmus der Eduktkonzentration gegen die Zeit ist eine sehr gute Linearität ersichtlich, was auf die Güte der Messung und auf die Homogenität der Pyrolysereaktion schließen läßt.

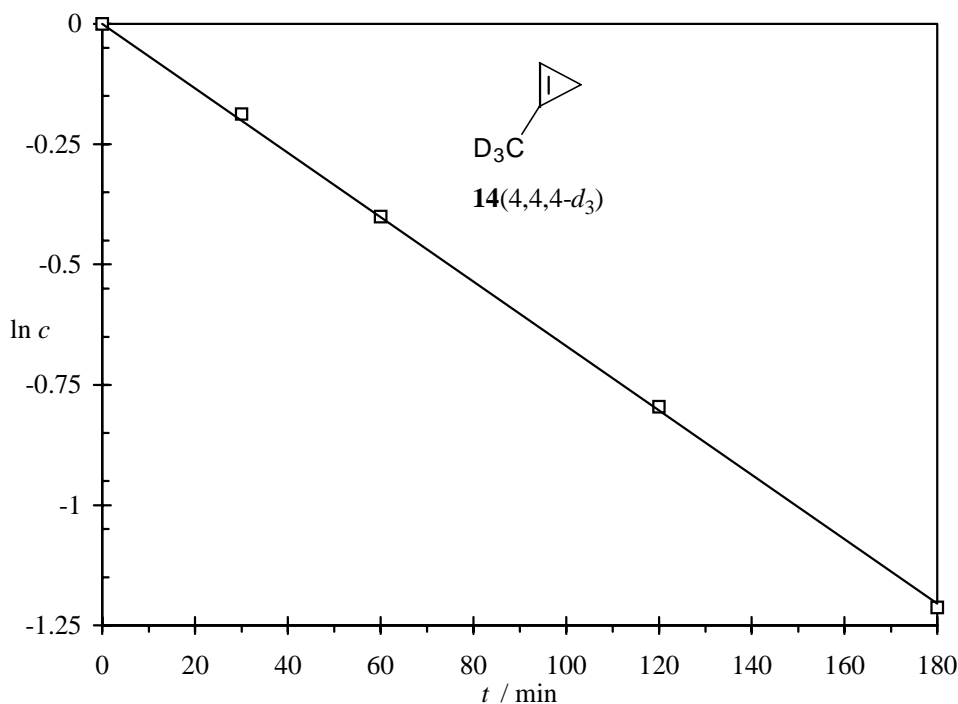


Abbildung 12: Graphische Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit von **14**(4,4,4- d_3) bei $T = 219.7^\circ\text{C}$

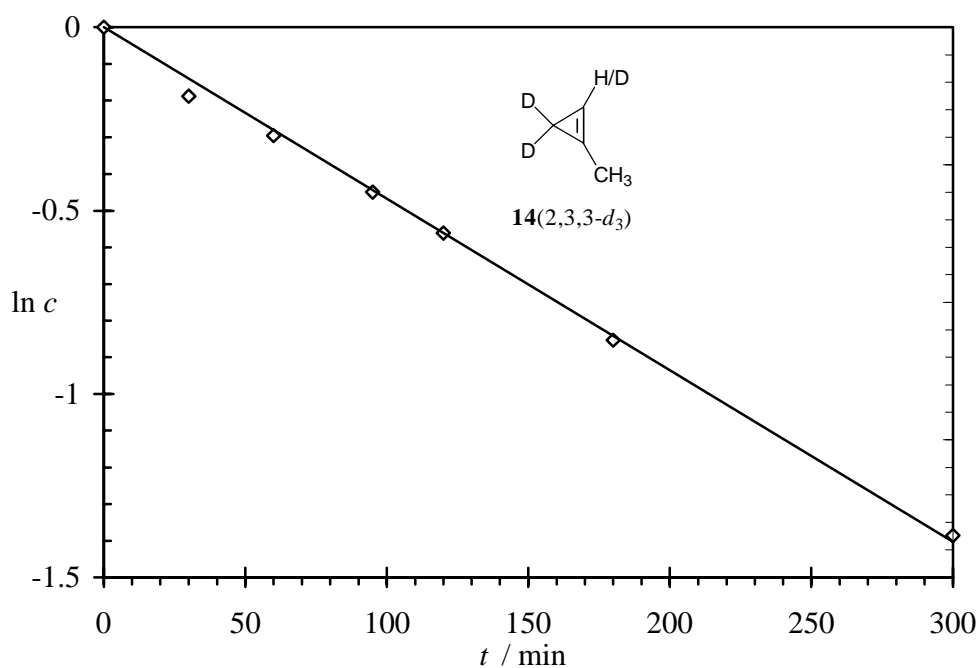


Abbildung 13: Graphische Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit von **14**(2,3,3- d_3) bei $T = 219.7^\circ\text{C}$

Wie aus Abbildung 7 (Seite 13) und Abbildung 10 (Seite 16) hervorgeht, hängt die Produktzusammensetzung aufgrund der Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung, wenn auch nicht stark, von der Zeit ab. Daher lassen sich die Produktgeschwindigkeitskonstanten nicht wie üblich direkt aus der Produktzusammensetzung des Pyrolysats ermitteln. Es wurde daher das kinetische System modelliert, und die Produktgeschwindigkeitskonstanten optimiert (siehe Kapitel 9.5 auf den Seiten 128 und 131).

Da bei der Pyrolyse von **14**(2,3,3- d_3) der Anteil der Isotopomere nicht ermittelt werden konnte, wurden die Produktgeschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Produktzusammensetzung (extrapoliert auf $t = 0$ s) abgeschätzt. Dies hat zur Folge, daß die resultierenden Werte kritisch betrachtet werden müssen, da kein absoluter Fehlerbetrag aus den Werten bestimmt werden kann, und somit der Fehler nur abgeschätzt werden kann.

Abbildung 14 zeigt die Angleichung der mit den optimierten Geschwindigkeitskonstanten berechnete Kurve mit den Meßpunkten. Dabei wurde die Optimierung vom Computer-Programm *KinModel*^[33] ausgeführt. Anschließend wurden die Geschwindigkeitskonstanten manuell weiter optimiert, auch um der größeren Meßungenauigkeit von Pyrolyseprodukten geringerer Konzentrationen Rechnung zu tragen.

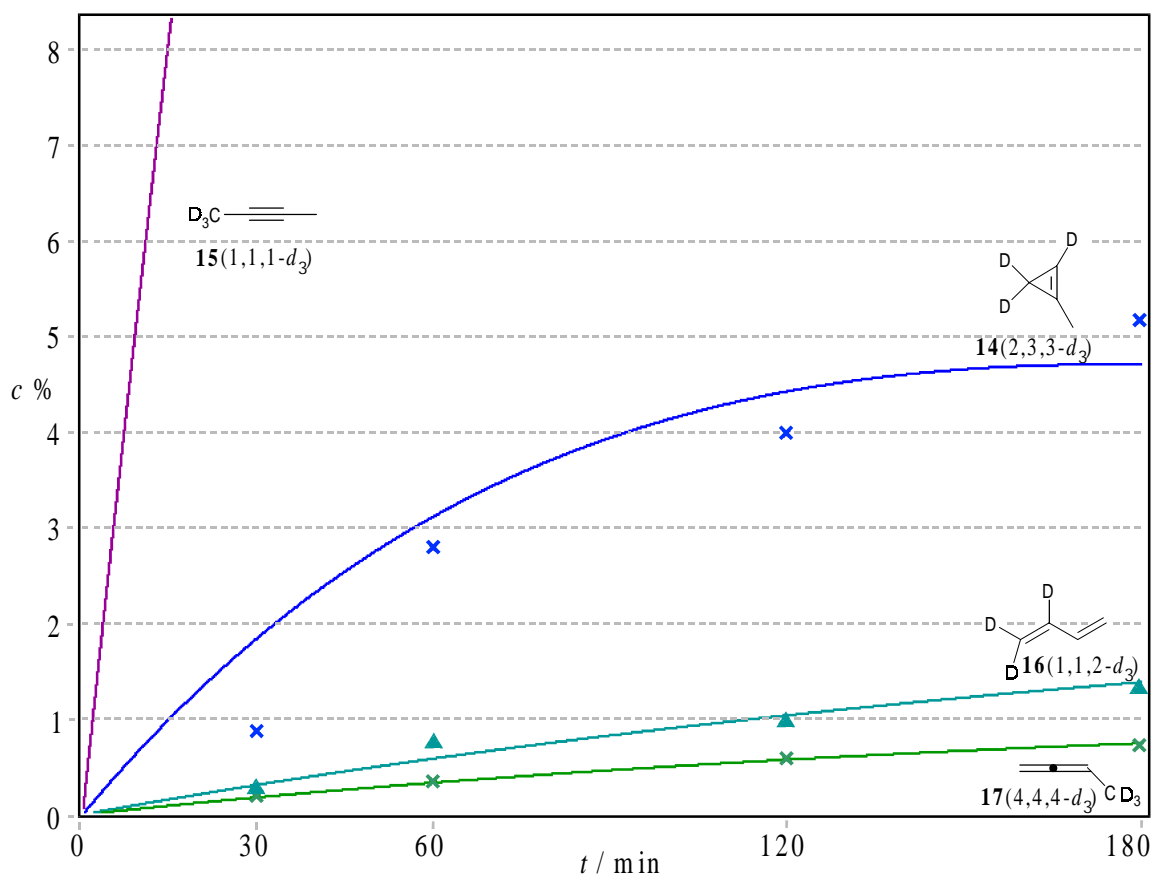





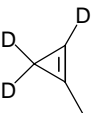
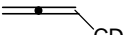
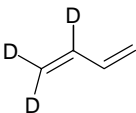
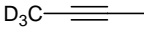
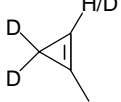

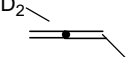

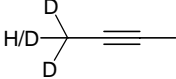


Abbildung 14: Reaktionskinetische Optimierung der Produktgeschwindigkeitskonstanten bei $T = 219.7^\circ\text{C}$

Die so erhaltenen Produktgeschwindigkeitskonstanten sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben. Dazu sind die entsprechend literaturbekannten Geschwindigkeitskonstanten berechnet aus den Arrhenius-Parametern des unmarkierten 1-Methylcyclopropens (**14**) aufgeführt.^[28]

Tabelle 1: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Isotopomere von **14**

$10^5 k / s^{-1}$					
					
$T / ^\circ C$	14 ^[28]	17 ^[28]	16 ^[28]	15 ^[28]	
219.7	8.97	0.124	0.526	9.43	
229.7	19.49	0.302	1.24	20.31	
					
$T / ^\circ C$	14 (4,4,4- d_3)	14 (2,3,3- d_3)	17 (4,4,4- d_3)	16 (1,1,2- d_3)	15 (1,1,1- d_3)
219.7	11.18	1.23	0.110	0.186	9.65
229.7	23.52	2.43	0.273	0.385	20.43
					
$T / ^\circ C$	14 (2,3,3- d_3)	14 ($d_{2;3}$)	17 ($d_{2;3}$)	16 ($d_{2;3}$)	15 (1- $d_{2;3}$)
219.7	8.16	0.57	0.156	0.59	6.85
229.7	16.51	1.36	0.157	1.22	13.80

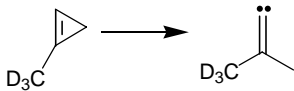
Beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten fällt zunächst auf, daß die Isomerisierungsgeschwindigkeit von **14**(4,4,4- d_3) sowie die Bildungsgeschwindigkeit des Diens **16**(1,1,2- d_3) vergleichsweise geringer sind als die der unmarkierten Verbindungen **14** und **16**. Eine Erklärung liefert das in Abbildung 8 (Seite 14) angegebene Reaktionsschema, wonach beim deuterierten Cyclopropen **14**(4,4,4- d_3) die Bildung der Diene mit einer Deuteriumwanderung verbunden sind, und somit langsamer verläuft. Das wirkt sich auch auf die Gesamtisomerisierungsgeschwindigkeit des Cyclopropens **14**(4,4,4- d_3) aus. Demgegenüber liegen die Werte der Bildungsgeschwindigkeiten der isotopomeren Butine **15**(1,1,1- d_3) und **15**, die beide nach dem Mechanismus über eine Wasserstoffumlagerung entstehen, innerhalb der Fehlergrenze.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Pyrolyse von **14**(2,3,3- d_3) unterscheiden sich mit

Ausnahme des Butin **15**(1- $d_{2,3}$) nicht von den unmarkierten Verbindungen, da die meisten Isomerisierungen über eine Wasserstoffwanderung verlaufen. Die Bildung des Butins **14**(1- $d_{2,3}$) verläuft dagegen nach dem in Abbildung 11 (Seite 17) aufgeführten Mechanismus ausgehend vom **14**(2,3,3- d_3) über eine langsamere Deuteriumumlagerung, so daß die Bildungsgeschwindigkeit entsprechend geringer ist. Bei den Pyrolyseprodukten mit kleinerem Umsatz, den Allen-Verbindungen **17**(4,4,4- d_3) und **17**($d_{2,3}$) sieht man indes einen relativ hohen Fehler, so daß man ihre Werte nicht zum Vergleich heranziehen kann. Dennoch bestätigt der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten den in Abbildung 8 bzw. Abbildung 11 angegebenen Mechanismus.

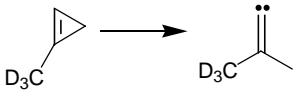
Durch Analyse des stationären Zustandes (siehe Kapitel 9.6 auf Seite 132) des kinetischen Systems in Abbildung 4 (Seite 8) konnte aus den optimierten Geschwindigkeitskonstanten die Bildungskonstante des Vinylidens bestimmt werden.

Tabelle 2: Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von Vinyliden **39**(d_3)

$10^5 k / s^{-1}$		
Reaktion		
$T / ^\circ C$	14 (4,4,4- d_3)	39 (d_3)
219.7		11.7
229.7		24.9

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung der Stoßfaktor A sowie die Aktivierungsenergie E_a der Vinylidenbildung bestimmt werden. Allerdings sind die Arrhenius-Parameter nur aus zwei Werten bestimmt worden, so daß der Fehler dieser Werte nicht abgeschätzt werden kann.

Tabelle 3: Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstante bei 500 K für die Bildung von Vinyliden **39**(d_3)

		$\lg A / s^{-1}$	$E_a / kJ mol^{-1}$	$E_a / kcal mol^{-1}$	$10^5 k_{500} / s^{-1}$
		12.6	155.8	37.2	20
14 (4,4,4- d_3)	39 (d_3)				

3. Isotopeneffekt der Cyclopropen-Vinyliden Isomerisierung

Eine Aussage über den Verlauf und den Übergangszustand der Cyclopropen-Vinyliden Isomerisierung läßt sich durch Bestimmung des Isotopenfaktors experimentell erhalten. Dabei kann zwischen primären- und sekundären Isotopeneffekt unterschieden werden, und daraus festgestellt werden, ob die Wasserstoffwanderung direkt oder indirekt an der Bildung des Vinyliden beteiligt ist.

Liegt ein primärer Isotopeneffekt vor, so würde der Wasserstoff, wie in Abbildung 15 dargestellt, simultan mit dem Bindungsbruch zur Ringöffnung wandern und geschwindigkeitsbestimmend sein..

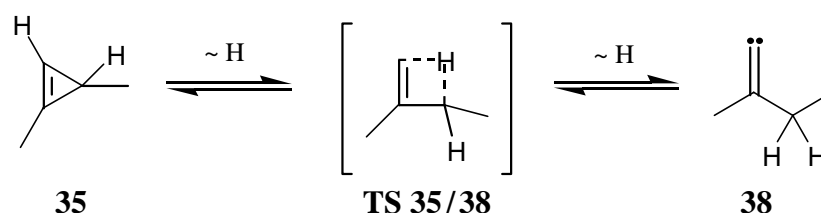


Abbildung 15: Fallstudie: Primärer Isotopeneffekt

Bei einem sekundären Isotopeneffekt wäre hingegen der Wasserstoff nicht direkt an der Reaktion oder zumindest nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. So würde zum Beispiel ein Intermediat, hier **52**, entstehen, wobei zuerst die geschwindigkeitsbestimmende Ringöffnung erfolgt, und anschließend ein Wasserstoffatom wandert.

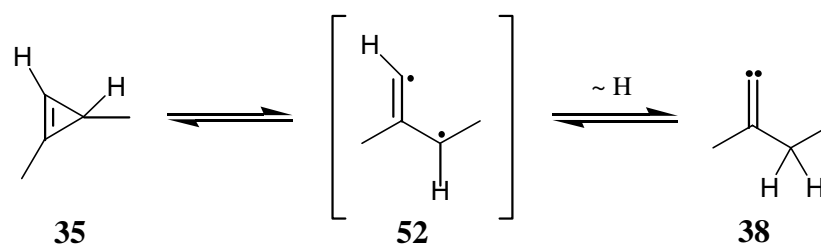


Abbildung 16: Fallstudie: Sekundärer Isotopeneffekt

Zur Untersuchung des kinetischen Isotopeneffektes wurde das einfach herzustellende 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (**35**(2- d_1)) verwendet, wobei die Kinetik sowie die Produktverteilung aus Experimenten mit dem unmarkierten 1,3-Dimethylcyclopropen **35** bekannt ist.^[27] Das relativ stabile Cyclopropen **35** bildet während der Pyrolyse als Hauptprodukt das über das Vinyliden **38** entstehende 2-Pentin (**37**), so daß eine Bildung des isotopomeren Cyclopropens 1,3-Dimethyl-(3- d_1)cyclopropen (**35**(3- d_1)) zu erwarten ist. Cyclopropen **35** isomerisiert nur in geringer Menge zum isomeren 1-Ethylcyclopropen (**36**), so daß seine Bildung sich auf die kinetische Analyse nicht störend auswirkt.

Mit der kinetische Untersuchung von **35**(2- d_1) lässt sich wiederum aufgrund der Bildung des Isotopomers **35**(3- d_1) das Ausmaß der Reversibilität abschätzen.

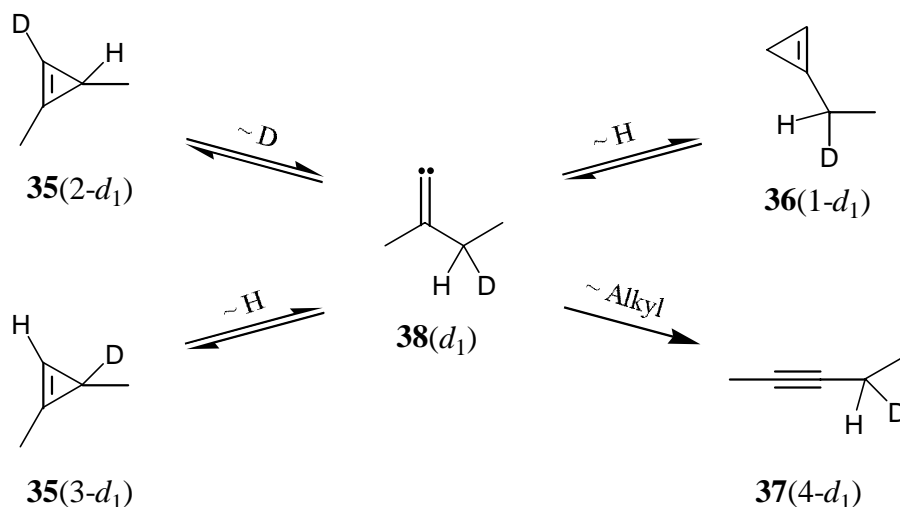
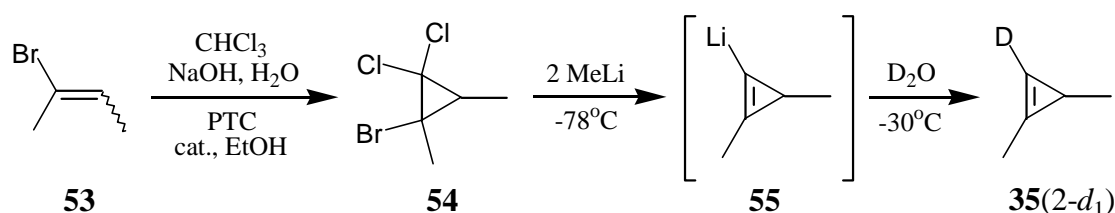


Abbildung 17: Mechanismus der über das Vinyliden **38**(d_1) verlaufenden Isomerisierungen

3.1 Synthese von 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (**35**(2- d_1))

Die Synthese von **35**(2- d_1) erfolgte analog des unmarkierten Cyclopropens **35**.^[27] Nach der Methode von *Baird et al.*^[34] wurde durch Cycloaddition aus *E/Z*-2-Brom-2-buten (**53**) mit Chloroform unter Phasentransferkatalysebedingungen 1-Brom-2,2-dichlor-*E/Z*-1,3-dimethylcyclopropan (**54**) in 90 % Ausbeute hergestellt. Als Phasentransferkatalysator diente Cetrimide (Hexadecyltrimethylammoniumbromid). Durch Zusatz von Ethanol wurde ein besserer Übergang zwischen wässriger und organischer Phase und damit eine höhere Ausbeute erzielt.^[35]



Das Cyclopropen **35**(2- d_1) erhält man durch 1,2-Dehalogenierung von **54** mit Hilfe von Methyllithium, wobei intermediär das 2-Lithium-1,3-dimethylcyclopropen (**55**) entsteht. Durch Zugabe eines Elektrophils, in diesem Fall D_2O , entstand in 29 % Ausbeute **35**(2- d_1) (Versuch 7 auf Seite 106).

3.2 Kinetische Untersuchungen von **35**(2- d_1)

Die Pyrolyseprodukte wurden anhand der GC-Retentionszeiten und der 1H NMR Signale identifiziert und entsprachen den literaturbekannten Produkten des unmarkierten

Cyclopropens **35**.^[26, 27] Die kinetischen Studien wurden bei zwei Temperaturen ($T = 231.2^\circ\text{C}$ und $T = 250.7^\circ\text{C}$) durchgeführt, wobei die Reaktionszeiten zwischen 5 min ($T = 250.7^\circ\text{C}$) und 2 h ($T = 231.2^\circ\text{C}$) gewählt wurden, so daß der Umsatz an Cyclopropen zwischen 20 und 80 % betrug. Die Isotopomerenzusammensetzung wurde durch Analyse der ^1H NMR Integrale ermittelt (siehe Kapitel 9.3.5 auf Seite 120).

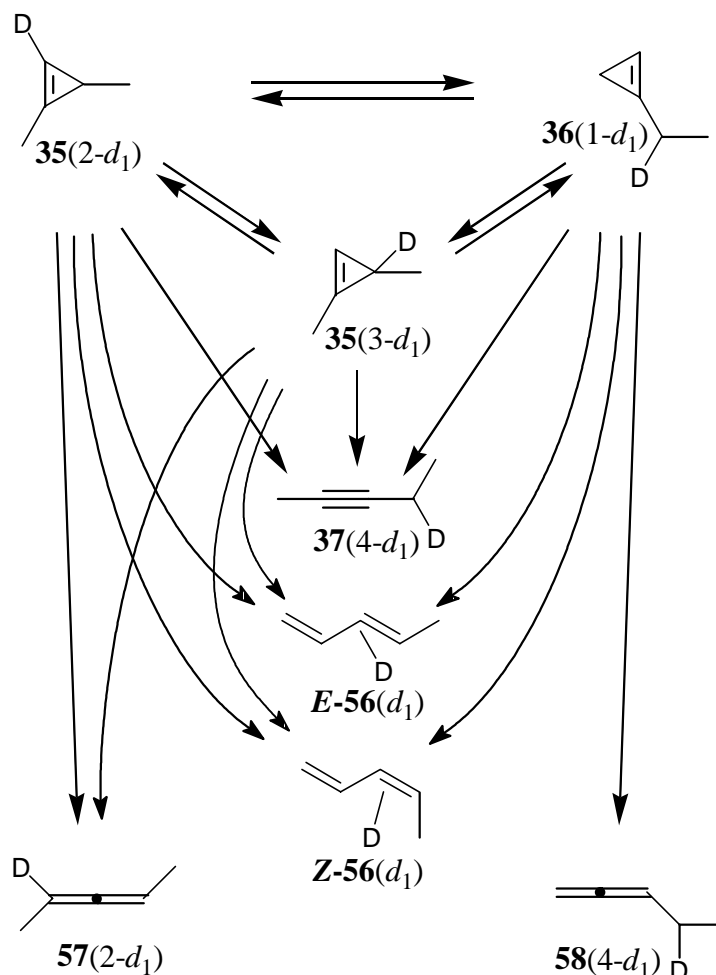


Abbildung 18: Pyrolyse von 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (**35**(2- d_1))

Bei der Pyrolyse von **35**(2- d_1) bildete sich zu 71 % Pentin **37**(4- d_1) und maximal 1.1 % des isomeren Cyclopropens **36**(1- d_1). In Abbildung 19 sieht man deutlich die Bildung des isotopomeren Cyclopropens **35**(3- d_1) mit bis zu 8 % Ausbeute. Dies zeigt wiederum deutlich die Reversibilität der Vinylidenbildung, und unterstreicht den vorgeschlagenen Mechanismus der Vinylidenbildung. Die Diene entstanden mit 20 % Ausbeute für deuteriertes *E*-1,3-Pentadien (*E*-**56**(d_1)), 6.5 % für deuteriertes *Z*-1,3-Pentadien (*Z*-**56**(d_1)) und mit 0.5 % für das Allen **57**(d_1).

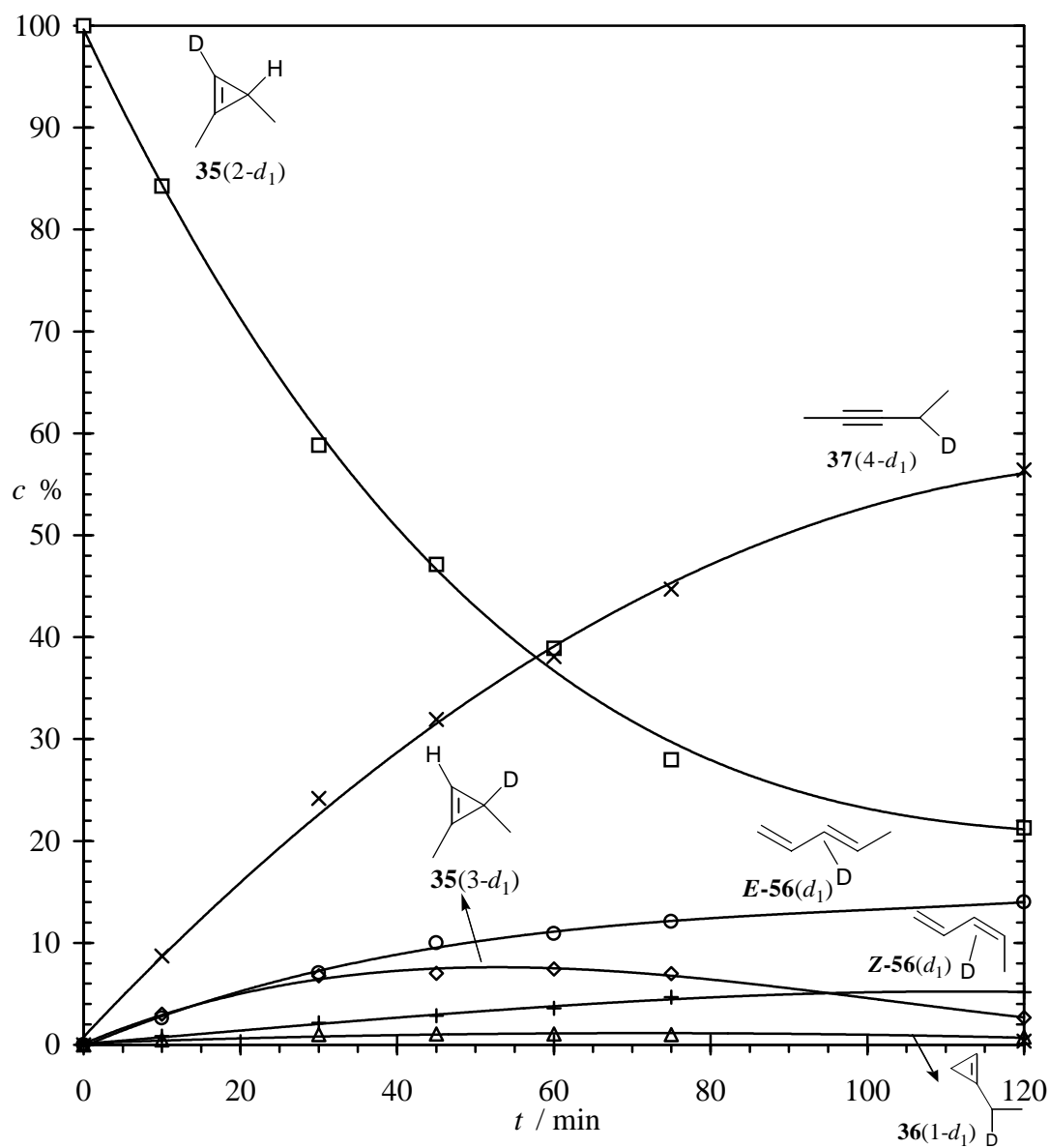


Abbildung 19: Zeitabhängigkeit des Umsatzes von 35(2-d₁) bei T = 231.2°C

Abbildung 20 zeigt, daß die Produktzusammensetzung nicht zeitlich konstant ist. Während das isomere Cyclopropen mit der Reaktionszeit zerfällt, nimmt der Anteil von **37**(4- d_1) stark zu. Der in Abbildung 17 (Seite 23) dargestellte Mechanismus liefert eine Erklärung für die vermehrte Bildung von Alkin **37**(4- d_1). Während die Bildung des Vinylidens **38**(d_1) aus **35**(2- d_1) mit einer Deuteriumwanderung verbunden ist, erfolgt die Isomerisierung des durch die Cyclopropen-Cyclopropen Umlagerung gebildeten, isotopomeren Cyclopropens **35**(3- d_1) über eine etwas schnellere Wasserstoffverschiebung, so daß die Bildung des Pentins **36**(4- d_1) gegenüber der Bildung der Dienprodukte bevorzugt wird.

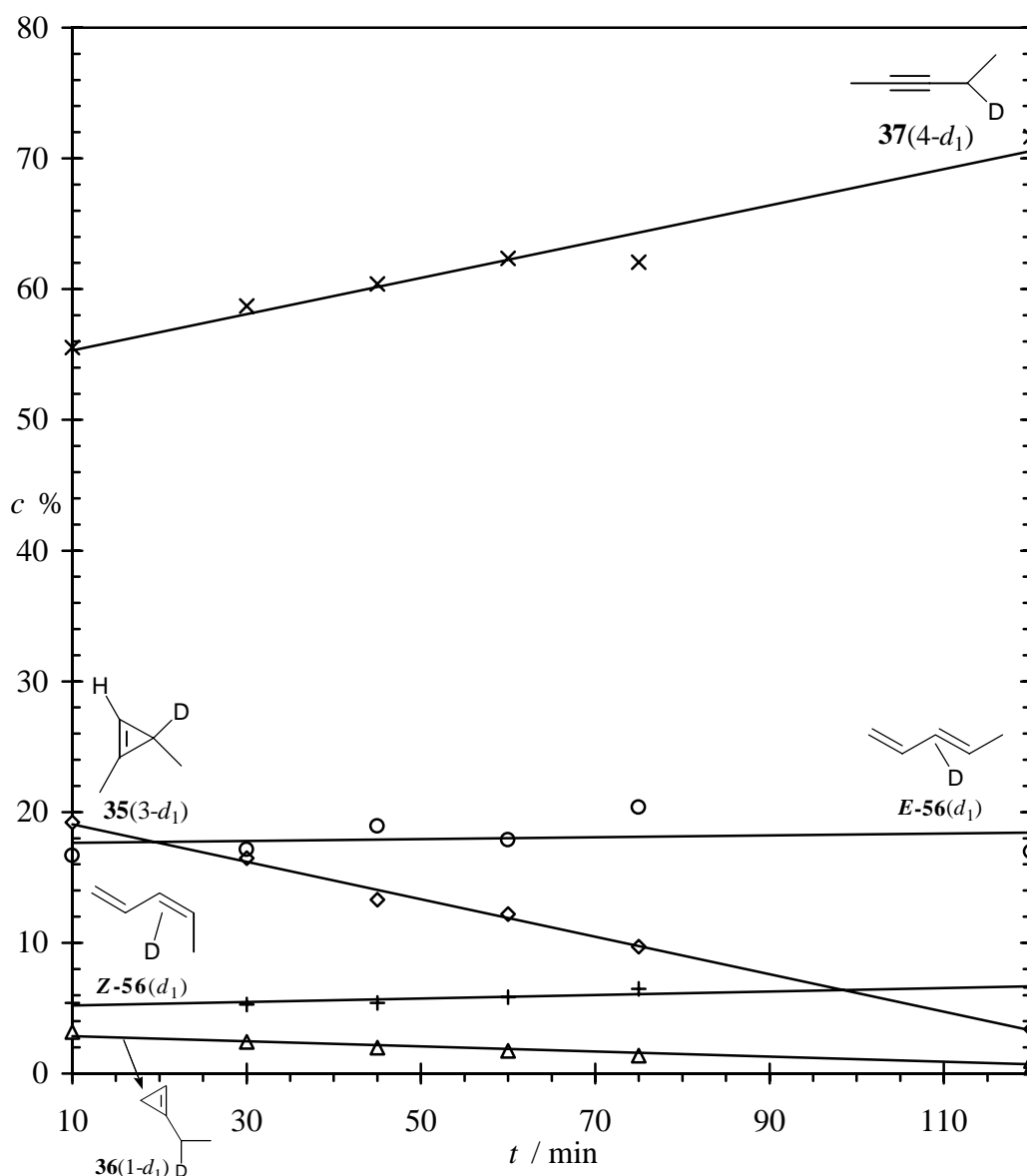


Abbildung 20: Zeitabhängigkeit der Produktzusammensetzung von **35**(2- d_1) bei $T = 231.2^\circ\text{C}$

Auftragung des Logarithmus des Cyclopropenumsatzes gegen die Zeit liefert eine Gerade. Der Korrelationskoeffizient der linearen Regression beträgt: $|r| = 0.98 - 0.99$.

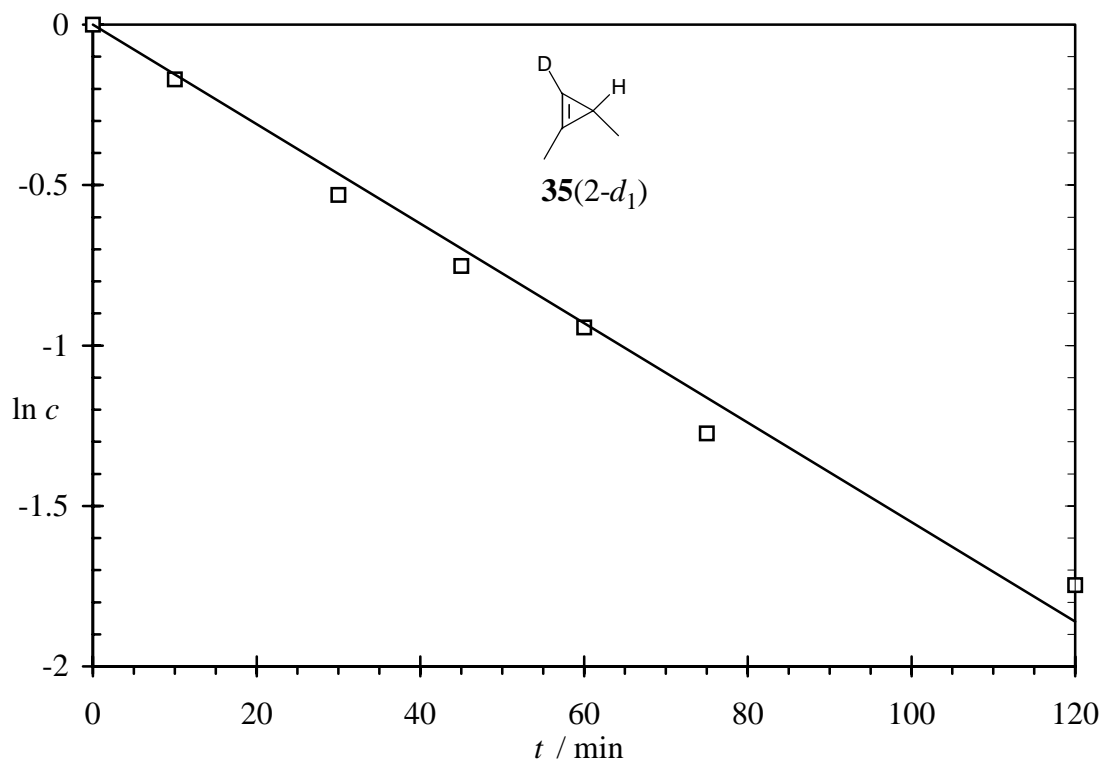
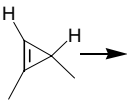
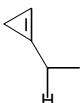

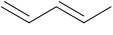

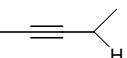
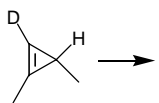
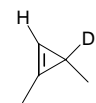
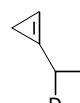
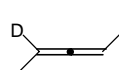
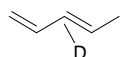

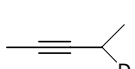


Abbildung 21: Graphische Auswertung der Isomerisierungsgeschwindigkeit von **35(2-d₁)** bei $T = 231.2^\circ\text{C}$

Die Ergebnisse der kinetischen Studie wurden einem kinetischen Modell unterworfen (siehe Kapitel 9.5.3 auf Seite 131) und daraus optimierte Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der Pyrolyseprodukte erhalten. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der deuterierten Verbindungen mit den der entsprechenden unmarkierten Verbindungen in Tabelle 4 zeigt deutliche Isotopeneffekte.

Tabelle 4: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von **35** und **35(2-*d*₁)** bei *T* = 500 K

Reaktion ^[27]		$10^5 k / s^{-1}$				
						
35	36	57	E-56	Z-56	37	
17.11	0.840	0.0648	1.73	0.676	14.0	

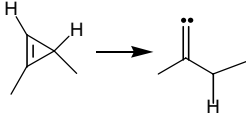
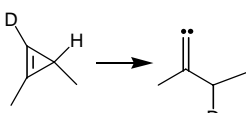
Reaktion		$10^5 k / s^{-1}$				
						
35(2-<i>d</i>₁)	35(3-<i>d</i>₁)	36(1-<i>d</i>₁)	57(2-<i>d</i>₁)	E-56(<i>d</i>₁)	Z-56(<i>d</i>₁)	37(4-<i>d</i>₁)
15.64	3.70	0.67	0.0486	1.75	0.679	11.09

Aufgrund der Deuteriumwanderung bildet sich das isomere Cyclopropen **36(1-*d*₁)** sowie das Pentin **37(4-*d*₁)** deutlich langsamer. Dies wirkt sich auch auf die Gesamtgeschwindigkeit der Isomerisierung von **35(2-*d*₁)** aus. Dies unterstreicht wiederum den in Abbildung 17 (Seite 23) wiedergegebenen Vinyliden-Mechanismus.

3.3 Die Rolle des Wasserstoffatoms bei der Vinylidenbildung (kinetischer Isotopeneffekt)

Aus den kinetischen Daten wurde mit dem Ansatz des stationären Zustandes die Bildungskonstante der isotopomeren Vinylidene ermittelt, so daß beim Vergleich des deuterierten mit dem unmarkierten Vinyliden **38** der Isotopenfaktor k_H/k_D direkt bestimmt werden kann.

Tabelle 5: Bildungsgeschwindigkeiten der isotopomeren Vinylidene **38** bei *T* = 500 K

Reaktion		$10^5 k / s^{-1}$
		24.00 ^[26, 27]
35	38	
		18.27
35(2-<i>d</i>₁)	38(<i>d</i>₁)	

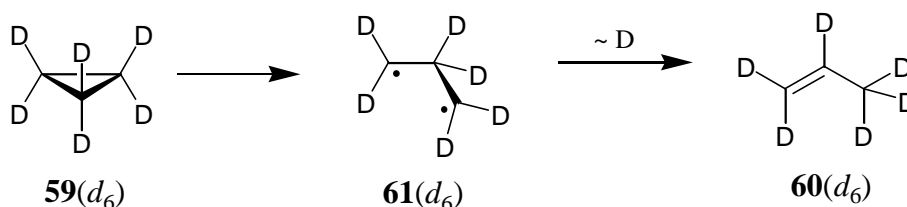
Der daraus erhaltene Isotopenfaktor weist eine geringe Temperaturabhängigkeit auf.

Tabelle 6: Temperaturabhängigkeit des Isotopenfaktors (k_H/k_D)

$T / ^\circ\text{C}$	k_H / k_D
231.2	1.32 ± 0.07
250.7	1.30 ± 0.06

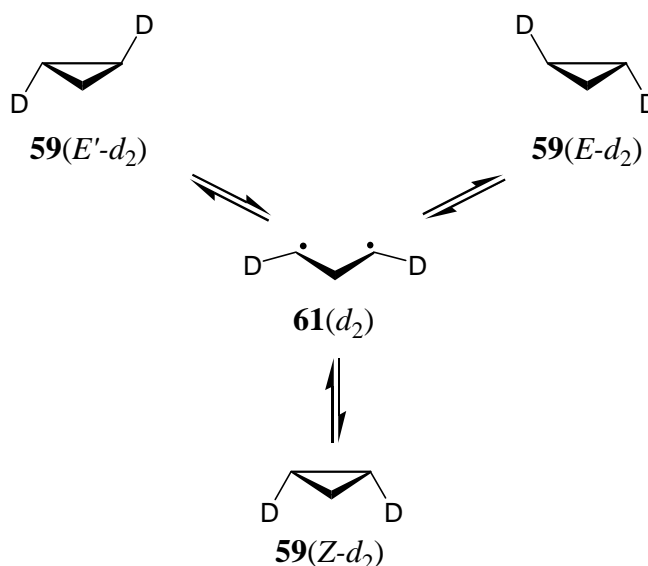
Der Isotopenfaktor der Vinylidenbildung aus dem Cyclopropan **35** entspricht dem Isotopeneffekt der Cyclopropen-Ringöffnungsreaktion.

Bei unimolekularen Gasphasenreaktionen hängt der Isotopenfaktor nicht nur von der beteiligten Reaktion, sondern auch von Temperatur und Druck der Reaktion ab. Isotopen-Experimente der bei höheren Temperaturen stattfindenden Isomerisierung von (1,1,2,2,3,3- d_6)Cyclopropan (**59**(d_6)) zum deuterierten Propen **60**(d_6) ergaben bei Normaldruck und einer Temperatur von $T = 783$ K einen Isotopeneffekt von 2.0.^[36]



Aus dem Verlauf der Reaktion ist zu erkennen, daß es sich hier eindeutig um einen primären Isotopeneffekt handelt, der allerdings noch durch sekundäre Isotopeneffekte verstärkt wird.

Für die Cyclopropan-Thermolyse wurde ein sekundärer Isotopeneffekt von 1.13 - 1.18 anhand der Isomerisierung von (1,2- d_2)Cyclopropan (**59**(1,2- d_2)) erhalten.^[37]



Der bei der Vinylidenbildung erhaltenen Isotopenfaktor von $k_H/k_D = 1.32$ ist für einen sekundären Isotopeneffekt zu groß, so daß von auszugehen ist, daß das wandernde Wasserstoffatom zur Bildung des Vinylidens **38** geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Übergangszustand der Vinylidenbildung läßt sich wie folgt darstellen:

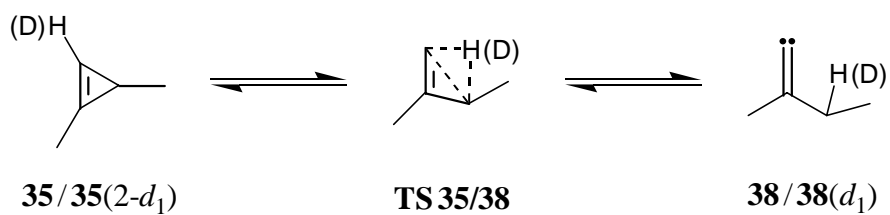


Abbildung 22: Übergangszustand der Vinylidenbildung

Der Isotopeneffekt stimmt gut mit dem Vinyliden-Mechanismus überein. Eine Vinylidenbildung über das in Abbildung 16 (Seite 22) wiedergegebene Diradikal **52** kann somit ausgeschlossen werden.

4. Substitutionseinflüsse der Vinyliden-Isomerisierung

Die Geschwindigkeit der Vinylidenbildung sowie die Isomerisierung des Vinylidens zum Cyclopropen und zum Alkin hängt sowohl von sterischen als auch von elektronischen Faktoren ab. Die bei der Vinylidenbildung verlaufende Wasserstoffwanderung sollte von der Konfiguration und den damit zusammenhängende elektronischen Eigenschaften des Zielkohlenstoffatoms **C** (siehe Abbildung 23) abhängig sein. So ist die Partialladung des Kohlenstoffatoms **C** davon abhängig, ob es ein primärer ($R', R'' = H$), sekundärer ($R' = H, R'' = \text{Alkyl}$ oder $R' = \text{Alkyl}, R'' = H$) oder tertiärer Kohlenstoff ($R', R'' = \text{Alkyl}$) ist. Einen indirekten Einfluß auf die Vinylidenbildung könnten auch die an der Cyclopropendoppelbindung befindlichen Substituten (R) ausüben.

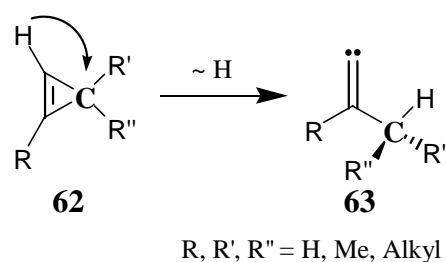


Abbildung 23: Substitutionseinfluß auf die Vinylidenbildung

Genauso sollten die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Vinylidens die Isomerisierung zum Cyclopropen beeinflussen. Die Isomerisierung zum Alkin hängt wiederum von den Eigenschaften der wandernden Alkylgruppe ab.

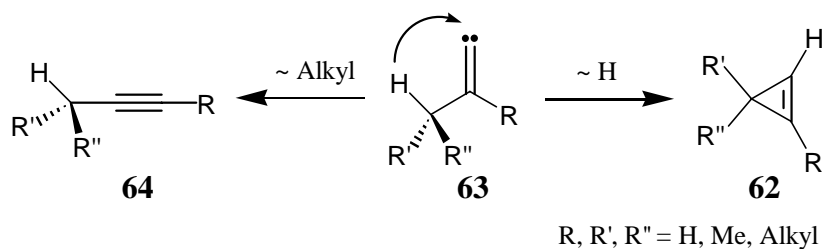
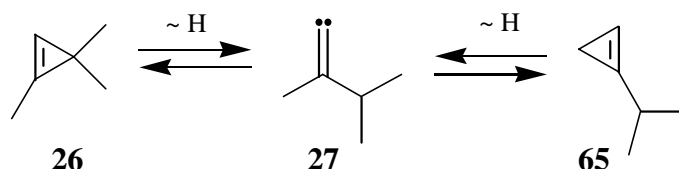


Abbildung 24: Substitutionseinflüsse der Vinyliden-Isomerisierungen

Zur Untersuchung von Substitutionseffekten wurden die isomeren 1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**) und 1-Isopropylcyclopropen (**65**) synthetisiert und die Kinetik ihrer Isomerisierung untersucht. Dabei sollte bei Pyrolyse von **65** das isomere Cyclopropen **26** über das Vinyliden **27** entstehen und umgekehrt sollte aus **26** der Kohlenwasserstoff **65** entstehen. **26** wurde bereits von *Walsh et al.*^[23, 38] untersucht. Allerdings konnte ein isomeres Cyclopropen unter den Pyrolyseprodukten nicht eindeutig identifiziert werden,^[39] so daß die Kinetik von **26** wiederholt wurde.



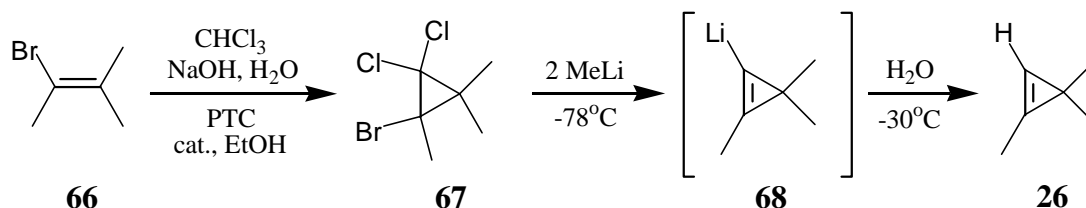
Zur Deutung von Substitutionseffekten werden die kinetischen Untersuchungen der isomeren 1,3-Dimethylcyclopropen (**35**) und 1-Ethylcyclopropen (**36**)^[26, 27] herangezogen und mit den Ergebnissen dieser kinetischen Studie verglichen.

4.1 Synthesen

Die Synthese von **26** und **65** erfolgte analog der Herstellung von **35**(2-*d*₁) nach der Methode von *Baird et al.*^[34] durch 1,2-Dehalogenierung von 1,1,2-Trihalogenocyclopropanen.

4.1.1 Synthese von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**)

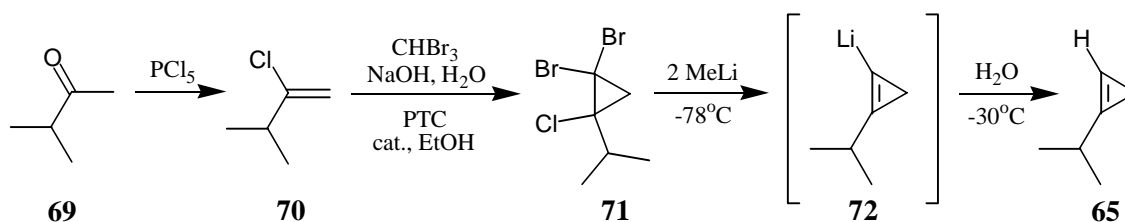
Aus 2-Brom-3-methyl-2-buten (**66**) und Dichlorcarben wurde mit Hilfe der phasentransferkatalysierten [1+2]-Cycloaddition^[40] 1-Brom-2,2-dichlor-1,3,3-trimethylcyclopropan (**67**) in 60 % Ausbeute erhalten.



Das aus **67** durch Methyllithium intermediär gebildete 1-Lithium-2,3,3-trimethylcyclopropen (**68**) reagierte mit H₂O zum Cyclopropen **26**, welches in 37 % Ausbeute erhalten und durch die üblichen spektroskopischen Methoden identifiziert wurde (Versuch 8, Seite 107).

4.1.2 Synthese von 1-Isopropylcyclopropen (**65**)

Das für die Phasentransferkatalyse-Reaktion benötigte Halogenolefin **70** wurde aus Isopropylmethylketon (**69**) mit Phosphorpentachlorid^[41] in 10 % Ausbeute erhalten. Das 1,1,2-Trihalogenocyclopropan **71** wurde in 61 % Ausbeute erhalten.



Das Cyclopropen **65** wurde in 18 % Ausbeute erhalten (Versuch 9, Seite 107), wobei

diese Verbindung bei Raumtemperatur sehr leicht oligomerisiert. Mit Hilfe der GC-MS Analyse einer mehreren Tagen alten Probe konnten insgesamt drei Dimere, sieben Trimere und ein Tetramer nachgewiesen werden. Die Tendenz zur En-Reaktion von nicht 3,3-disubstituierten Cyclopropenen ist schon mehrfach beobachtet worden,^[42, 43] so daß die Oligomere vermutlich Produkte der En-Reaktion sind.

4.2 Kinetische Untersuchungen von 26 und 65

Kinetische Untersuchungen wurden bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 200°C und 250°C durchgeführt. Bei jeder gemessenen Temperatur wurden jeweils sechs bis sieben Pyrolysen ausgeführt. Dabei wurden die Reaktionszeiten so gewählt, daß die erzielten Umsätzen zwischen 9 % bis 91 % lagen. Die Reaktionszeiten reichten somit für **26** von 5 min (249.6°C) bis 10 h (210.1°C) und für **65** von 5 min (239.5°C) bis 10.5 h (200.9°C).

Aus Abbildung 25 sowie den Diagrammen in Abbildung 26 (Seite 35) und Abbildung 28 (Seite 37) sieht man deutlich, neben der Bildung einer Vielzahl von Dienen **73** - **78** und 4-Methyl-2-pentin (**28**), die Entstehung des jeweils anderen isomeren Cyclopropens **26** und **65**.

Während **26** nur zu maximal 0.7 % zum isomeren Cyclopropen **65** umlagert, entsteht bei der Pyrolyse von **65** bis zu 16 % des Cyclopropenisomeren **26**, mehr als das ebenfalls über das Vinyliden **27** gebildete Alkin **28**, welches in 15 % Ausbeute anfällt.

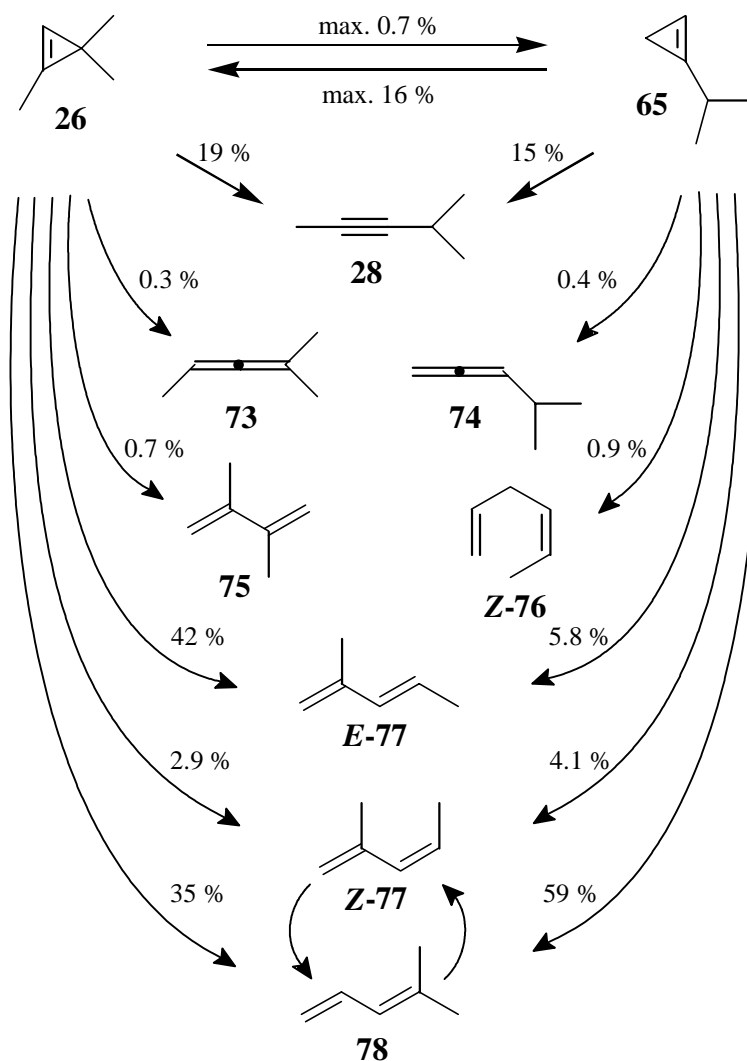


Abbildung 25: Pyrolyse von **26** und **65**

Bei der Pyrolyse von **26** entsteht als Hauptprodukt *E*-2-Methyl-1,3-pentadien (*E*-77) und 4-Methyl-1,3-pentadien (**78**).

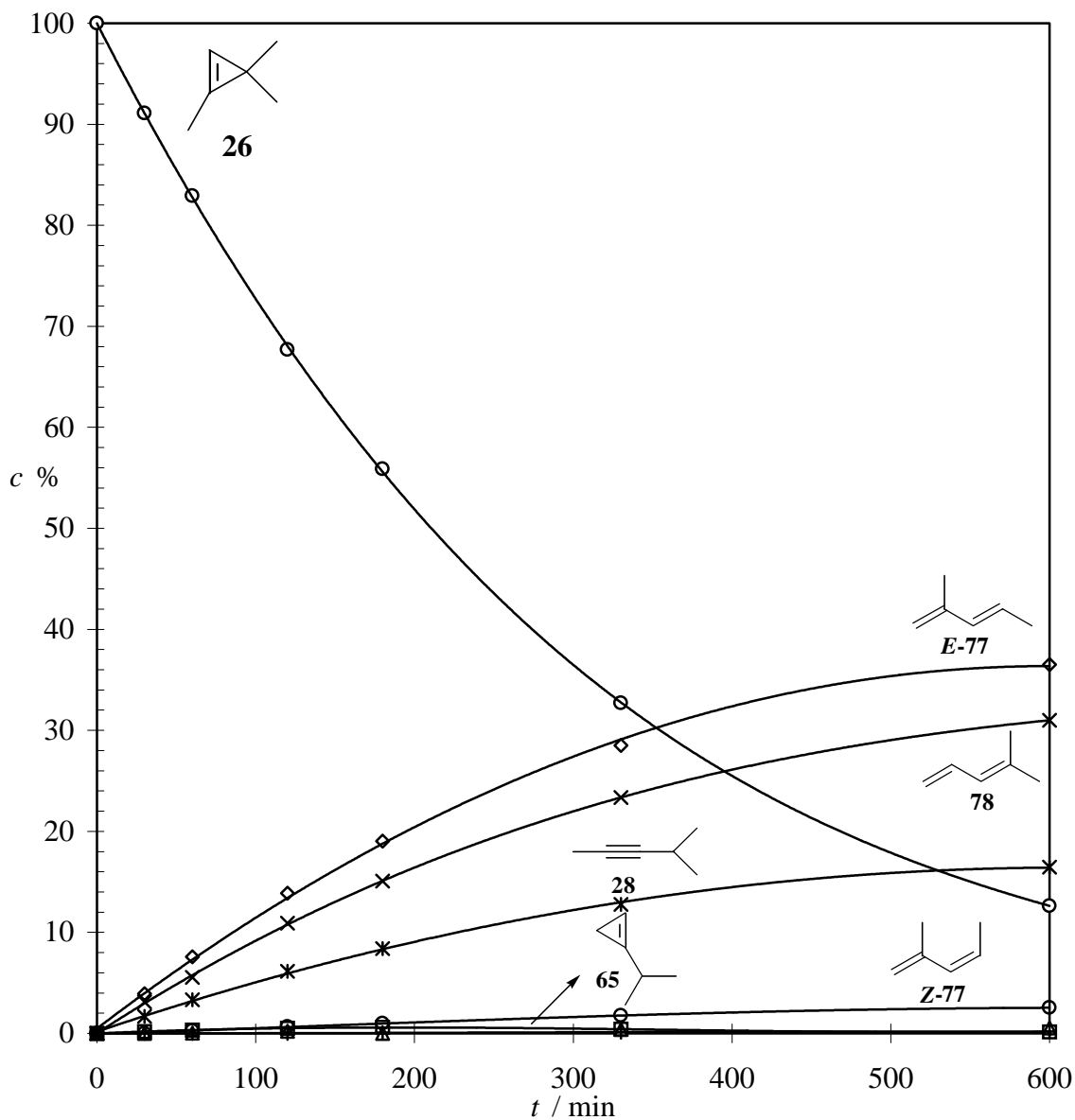


Abbildung 26: Zeitabhängigkeit des Umsatzes von **26** bei $T = 210.1\text{ °C}$

Die Ergebnisse der Pyrolyse von **26** stimmen mit Ausnahme der hier beobachteten Bildung vom isomeren **65** gut mit den Resultaten der literaturbekannten kinetischen Untersuchung überein.^[23, 38]

Die Produktzusammensetzung der Pyrolyse von **26** zeigt deutlich eine durch die Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung verursachte zeitliche Abhängigkeit. Dabei erhöht sich mit der Zeit die Bildung von 4-Methyl-1,3-pentadien (**78**), und die Bildung von *E*-2-Methyl-1,3-pentadien (*E*-**77**) nimmt ab.

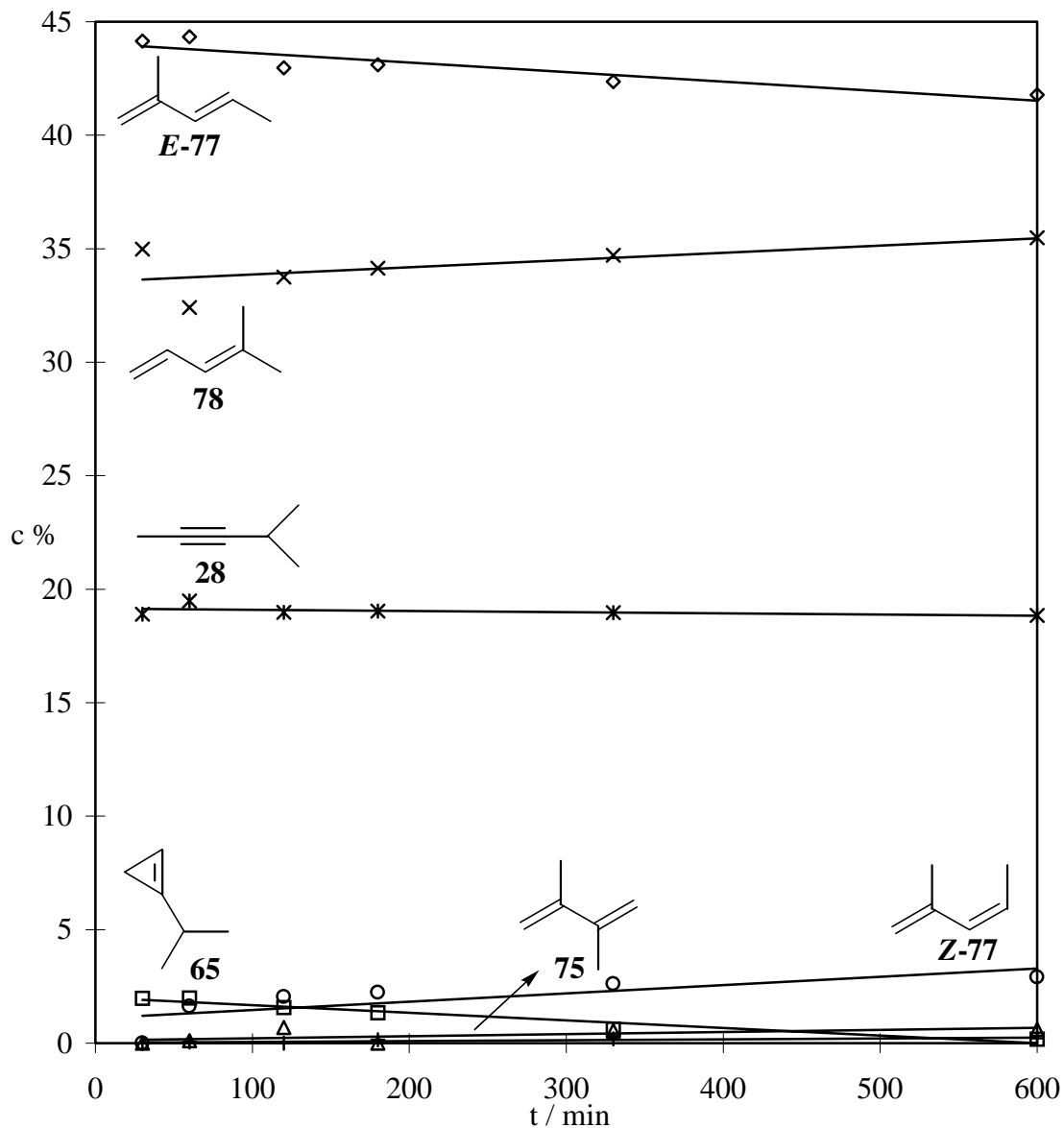


Abbildung 27: Zeitabhängigkeit der Produktzusammensetzung von **26** bei $T = 210.1\text{ °C}$

Bei der Pyrolyse von **65** bildet sich als Hauptprodukt **78**. Auffällig ist die Bildung von *Z*-1,4-Hexadien (**Z-76**).

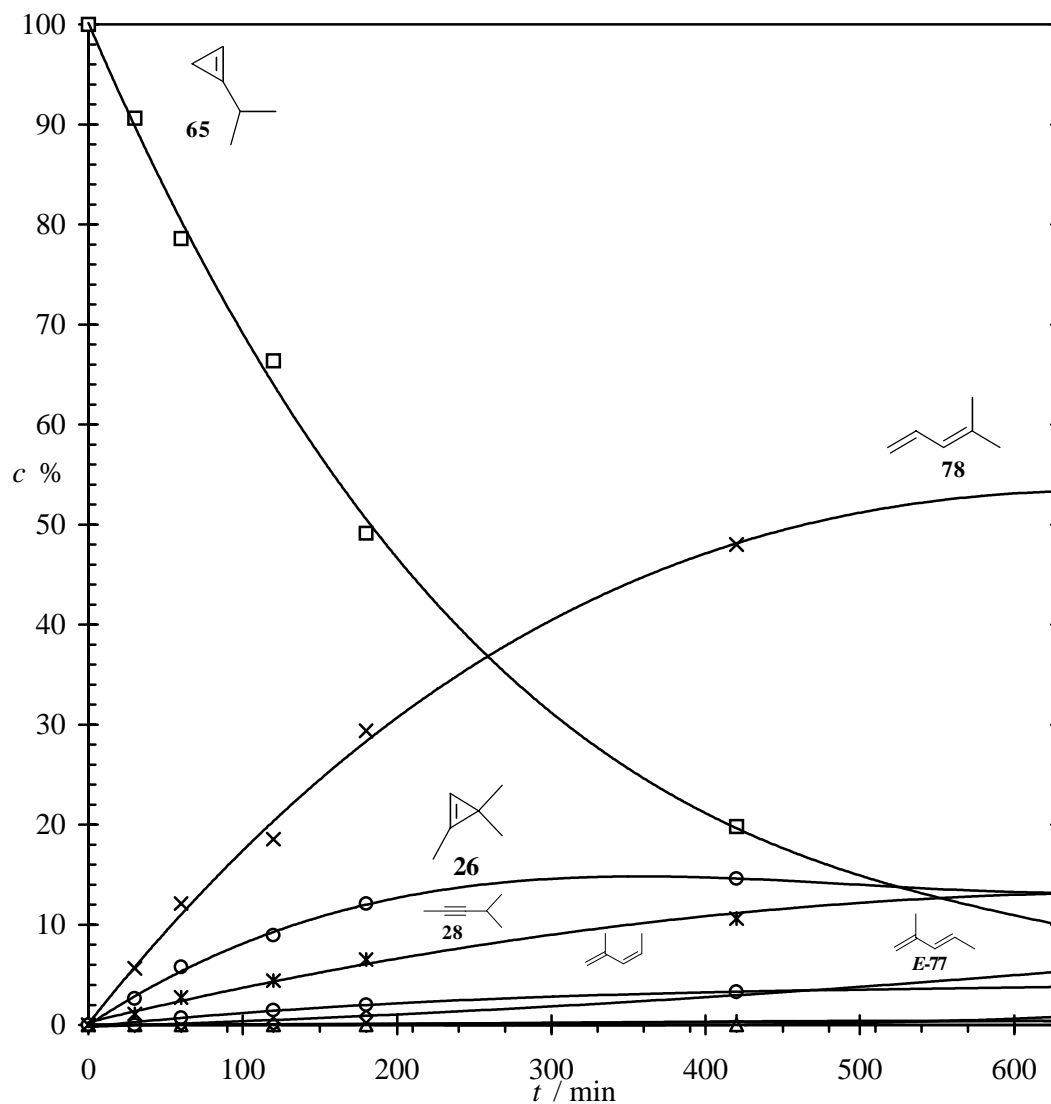


Abbildung 28: Zeitabhängigkeit des Umsatzes von **65** bei $T = 200.9\text{ }^{\circ}\text{C}$

Bei der Produktverteilung von **65** ist aufgrund der Isomerisierung von **26** eine starke Zunahme von *E*-**77**, **78** sowie **28** zu beobachten.

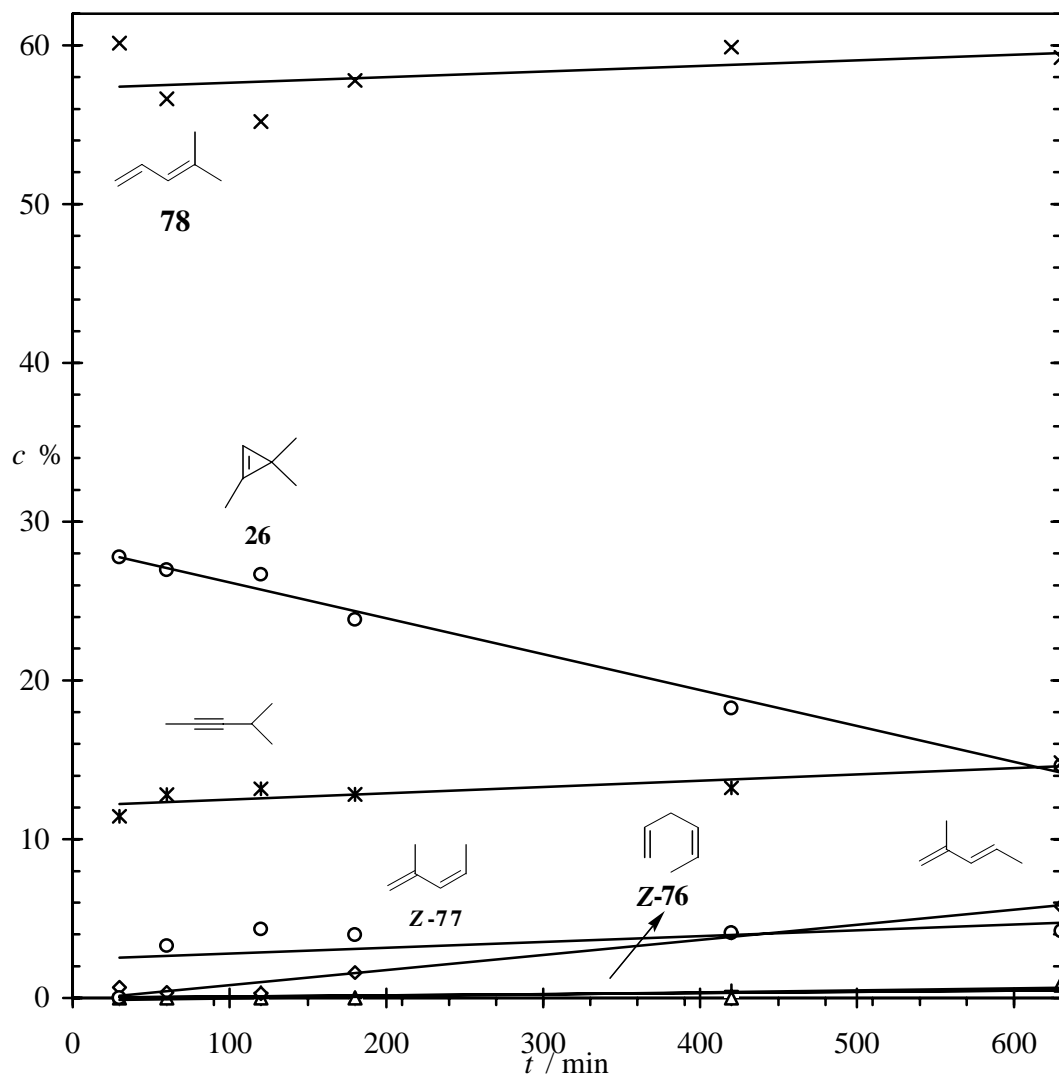
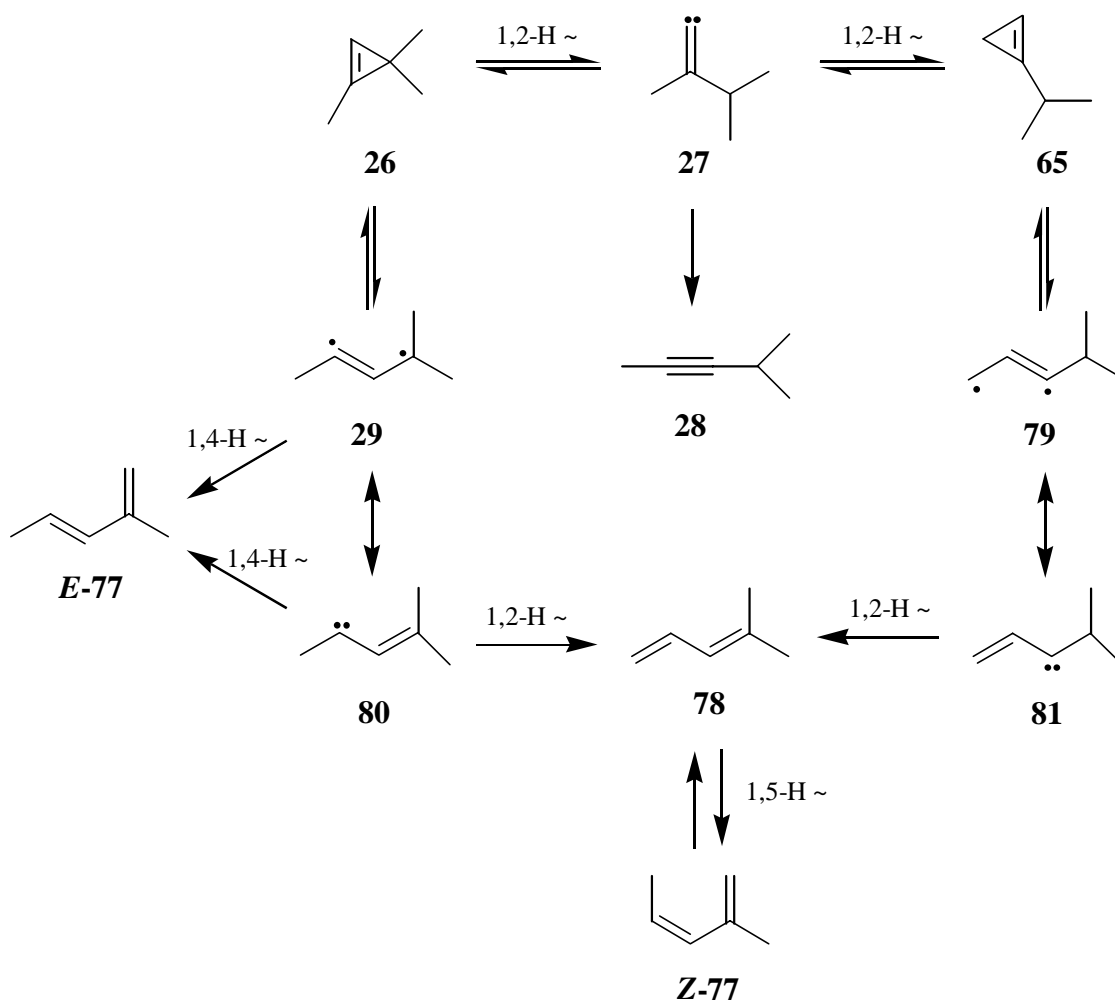
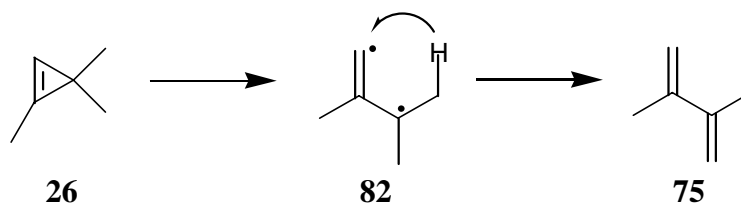


Abbildung 29: Zeitabhängigkeit der Produktzusammensetzung von **65** bei $T = 200.9\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Bildung der Diene erfolgt in der Regel über die Diradikale **29** und **79** bzw. deren Resonanzstrukturen, den Vinylcarbenen **80** und **81**. Dabei läßt sich die Bildung von **E-77** nur durch 1,4-H Wanderung ausgehend vom **26** gebildeten Vinylcarben **80** erklären. Dies wird auch während der Pyrolyse von **65** in Abbildung 28 (Seite 37) bei der recht zögerlichen Bildung von **E-77** deutlich. Das isomere **Z-77** bildet sich durch die von Frey und Mitarbeitern entdeckte intermolekulare 1,5-Wasserstoffverschiebung aus dem Dien **78**.^[44] Dies wird auch durch das Produktverhältnis von **78** zu **Z-77** von ca. $C_{78}/C_{Z-77} = 10$ deutlich. Eine direkte Bildung von **Z-77** aus den Vinylcarbenen **80** und **81** kann somit ausgeschlossen werden.

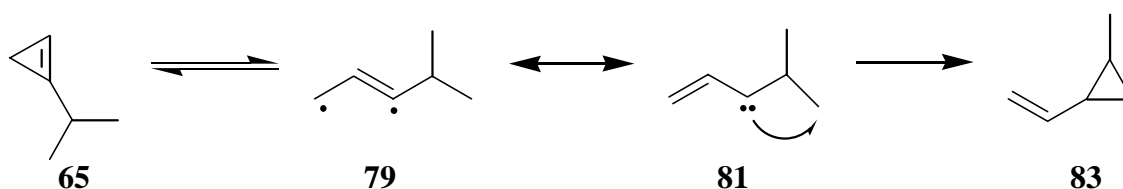


Das während der Pyrolyse von **26** auftretende 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**75**) entsteht wahrscheinlich über das Diradikal **82**. Kontrollexperimente (siehe Seite 118 und 150 - 157) haben ergeben, daß die Bildung von **75** oberflächenkatalysiert erfolgt. Durch mehrmaliges Behandeln mit Hexamethyldisilazan (HMDS), welches die Oberfläche des Pyrolysebehälters desaktiviert, wurde die Bildung von **75** erheblich reduziert. Bildete sich zuerst bei Pyrolyse von **26** über 10 % an **75**, so konnte dies zuerst auf 4 %, dann auf unter 0.7 % Ausbeute bei gleichen Umsatz reduziert werden. Dies ist etwas weniger als in früheren Untersuchungen von **26** beobachtet wurde,^[38] in denen bis zu 1.2 % an **75** beobachtet worden waren.

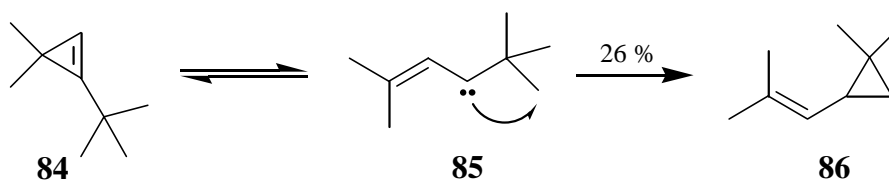


Überraschenderweise wurde bei der Pyrolyse von **65** Z-1,4-Hexadien (**Z-76**) als Pyrolyseprodukt durch Vergleich der GC-Retentionszeiten mit einer authentischen Probe identifiziert. Aufgrund des geringen Produktanteils von **Z-76** konnte es NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Jedoch zeigten Kontrollexperimente, daß **Z-76** eindeutig durch die unimolekulare Isomerisierung von **65** entsteht.

Die Bildung von **Z-76** verläuft vermutlich über das 1-Methyl-2-vinylcyclopropan (**83**), welches sich über eine 1,3-intramolekulare Carbeninsertion aus **81** bildet. Diese Carbeninsertion ist literaturbekannt.^[45]



Eine Carbeninsertionsreaktion wurde auch von *Streeper et al.*^[20] bei Pyrolyse von 1-*tert*-Butyl-3,3-dimethylcyclopropan (**84**) beobachtet. Aus dem Vinylcarben **85** bildet sich zu 26 % das Vinylcyclopropan **86**, wobei aus diesem Ergebnis auf das Vinylcarben **85** als Intermediat bei der Cyclopropan-Thermolyse geschlossen wurde.



Das Z-Vinylcarben **Z-83** isomerisiert schon bei Temperaturen unterhalb von 200°C vollständig zum Z-1,4-Hexadien (**Z-76**),^[46] so daß **Z-83** bei Cyclopropan-Pyrolysebedingungen nur intermediär entsteht. Dagegen lagert sich das **E-83** relativ langsam zum **Z-83** um^[46a] und bei höheren Temperaturen zum Cyclopenten **87**.^[46] Weder **E-83** noch **87** konnten trotz mehrfacher Suche gaschromatographisch oder durch NMR-Analyse als Pyrolyseprodukte gefunden werden.

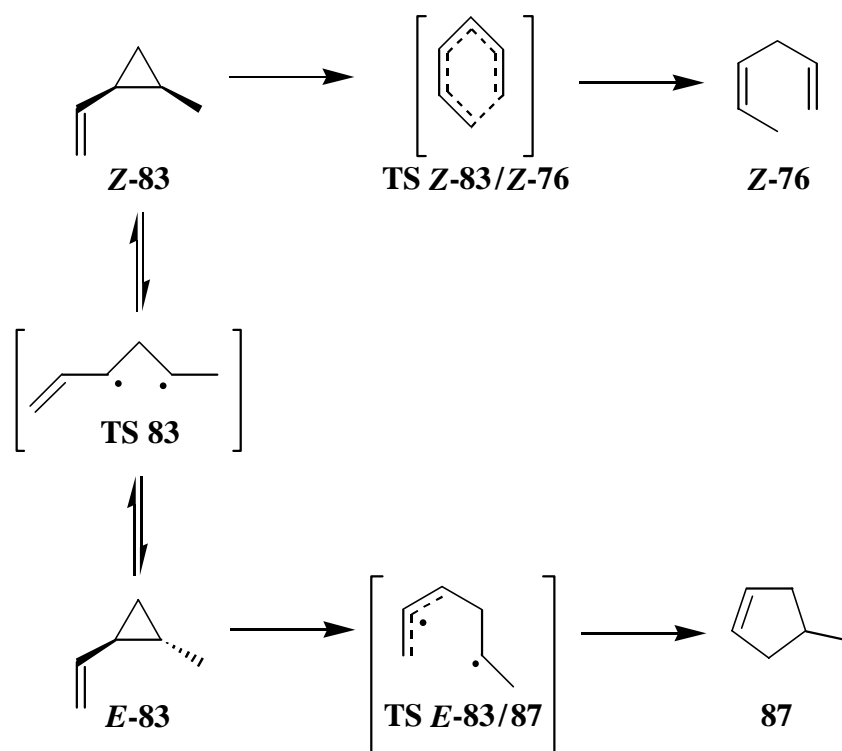
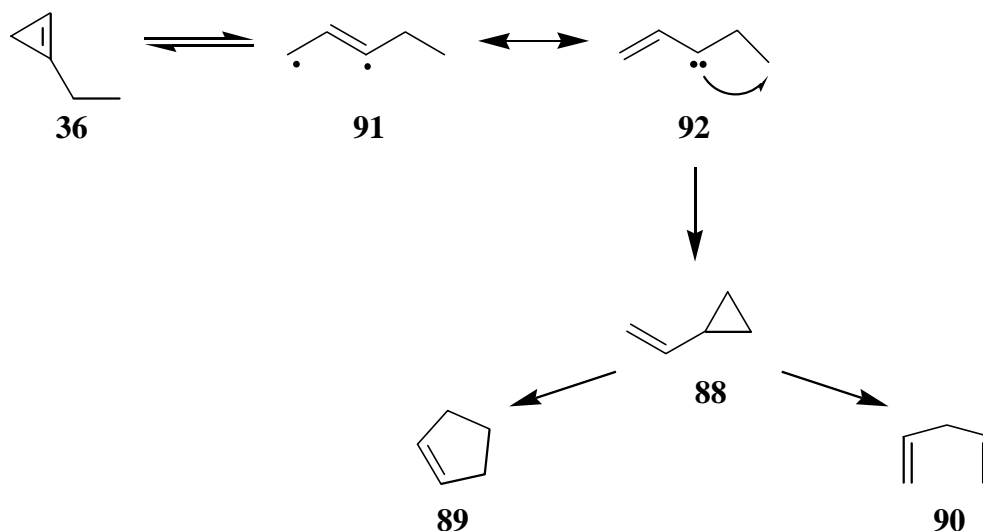


Abbildung 30: Isomerisierungen von 1-Methyl-2-vinylcyclopropan (**83**)

Aufgrund der Bildung von **Z-83** bzw. von **Z-76** wurde die Pyrolyse von 1-Ethylcyclopropan (**36**) wiederholt. Auch hier könnte durch Carbeninsertion 1-Vinylcyclopropan (**88**) entstehen, welches dann hauptsächlich zum Cyclopenten (**89**) und zum 1,4-Pentadien (**90**) isomerisiert.^[47]



Eine Analyse der Pyrolyseprodukte von **36** konnte keine dieser Verbindungen nachweisen, so daß anzunehmen ist, daß **90** in weniger als 0.5 % (wenn überhaupt) bei Pyrolysereaktionen von **36** entsteht.

Aufgrund der oben aufgeführten Analyse wurde für die Modellierung der Produktgeschwindigkeitskonstanten folgender Mechanismus zugrunde gelegt.

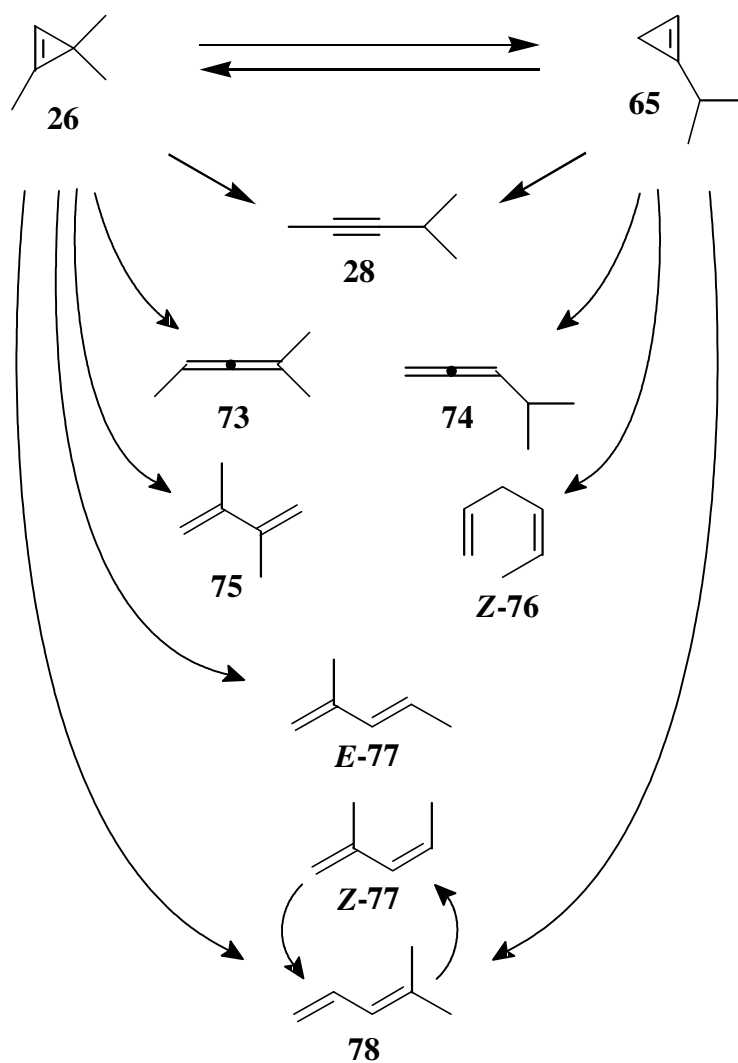


Abbildung 31: Mechanismus zur reaktionskinetischen Modellierung zur Bestimmung der Produktbildungsgeschwindigkeitskonstanten

Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigen die Angleichung der mit Hilfe der optimierten Geschwindigkeitskonstanten berechneten Kurve mit den Meßpunkten für die Pyrolysereaktion von **26** und **65**.

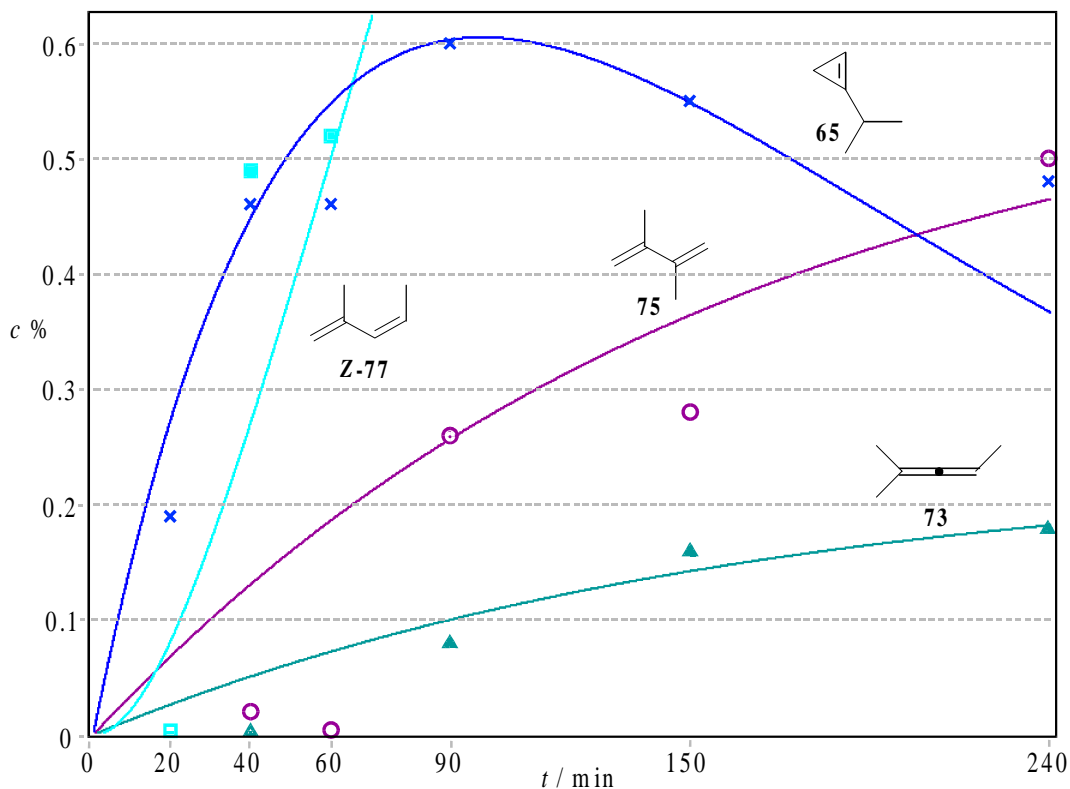


Abbildung 32: Angleichung der berechneten Kurve mit den Meßpunkten für die **26** → **65** - Isomerisierung

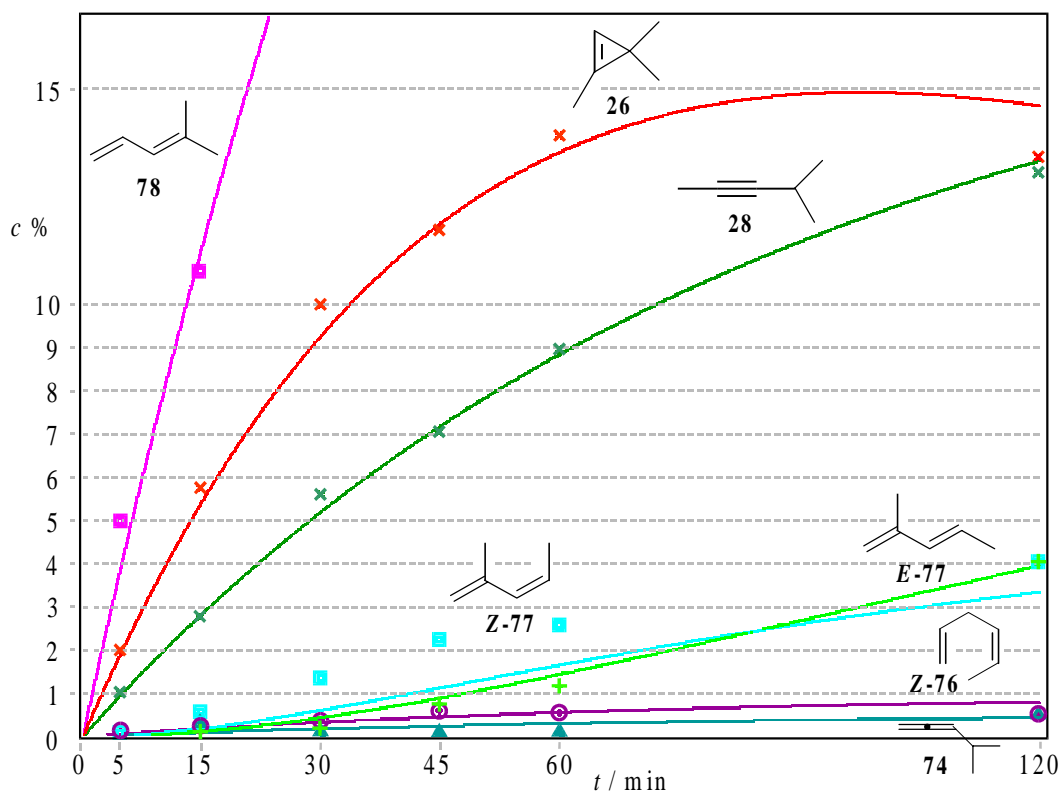


Abbildung 33: Angleichung der berechneten Kurve mit den Meßpunkten für die **65** → **26** - Isomerisierung

Aus der graphischen Auftragung in Abbildung 34 und Abbildung 35 geht hervor, daß mit Ausnahme der Allenprodukte der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten in ihrer Temperaturabhängigkeit eine gute Linearität zeigen.

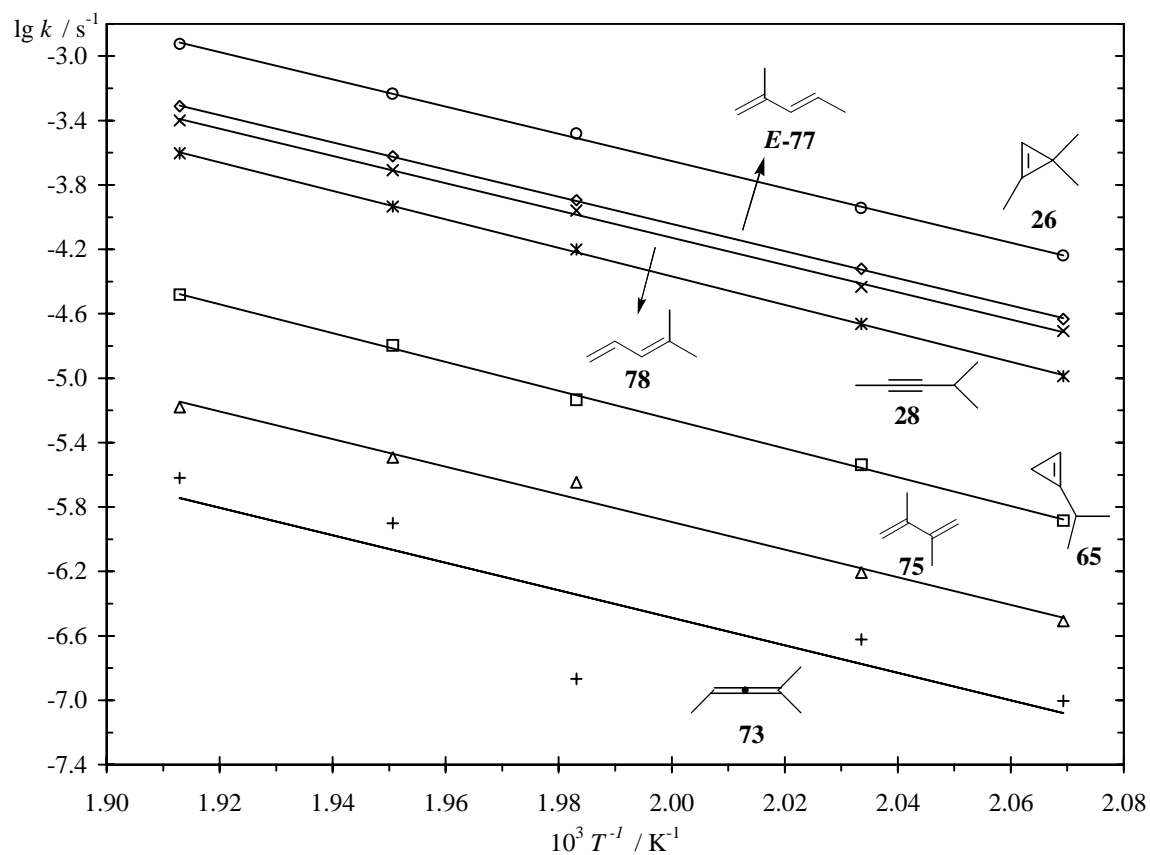


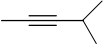
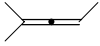

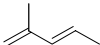
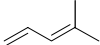


Abbildung 34: Arrhenius-Diagramm für die Produktbildung bei der Pyrolyse von **26**

Tabelle 7: Arrhenius-Gleichungen aus der Pyrolyse von **26**

Reaktionsprodukt	Arrhenius-Gleichungen
Gesamt	
 26	$\log (k/s^{-1}) = (13.25 \pm 0.28) - (161.8 \pm 2.7) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 65	$\log (k/s^{-1}) = (12.65 \pm 0.36) - (171.4 \pm 3.4) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 28	$\log (k/s^{-1}) = (13.35 \pm 0.18) - (169.6 \pm 1.7) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 73	$\log (k/s^{-1}) = (10.58 \pm 5.39) - (163.4 \pm 51.8) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 75	$\log (k/s^{-1}) = (11.27 \pm 1.06) - (164.2 \pm 10.2) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 E-77	$\log (k/s^{-1}) = (12.85 \pm 0.09) - (161.7 \pm 0.9) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 78	$\log (k/s^{-1}) = (12.79 \pm 0.32) - (161.9 \pm 3.1) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$

Die Arrhenius-Gleichungen stimmen relativ gut mit denen aus der früheren Untersuchungen überein.^[38]

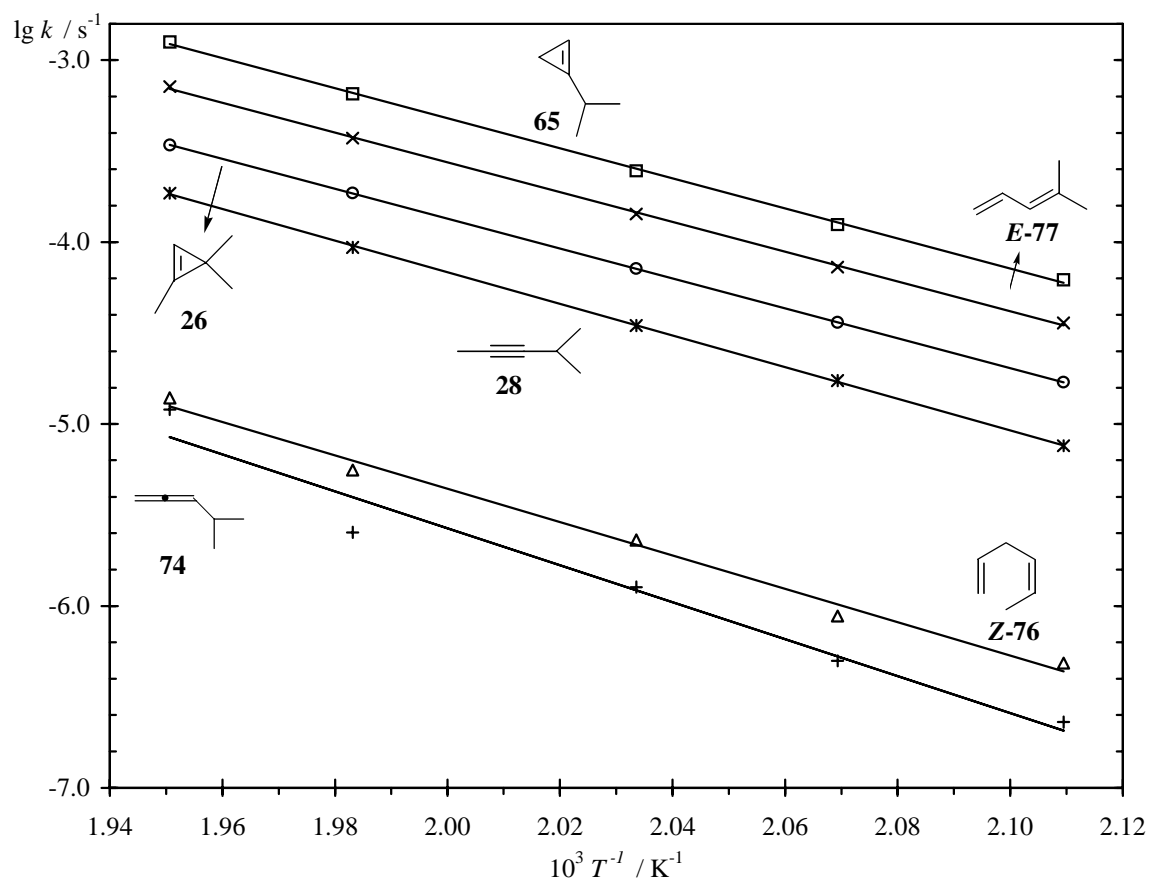


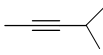


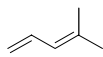
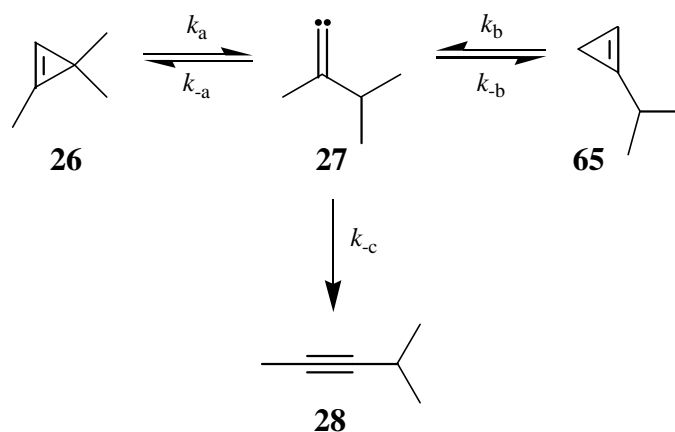


Abbildung 35: Arrhenius-Diagramm für die Produktbildung bei der Pyrolyse von **65**

Tabelle 8: Arrhenius-Gleichungen aus der Pyrolyse von **26**

Reaktionsprodukt	Arrhenius-Gleichungen
Gesamt	
 65	$\log (k/s^{-1}) = (13.20 \pm 0.24) - (158.1 \pm 2.3) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 26	$\log (k/s^{-1}) = (12.58 \pm 0.02) - (157.47 \pm 0.20) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 28	$\log (k/s^{-1}) = (13.20 \pm 0.12) - (166.2 \pm 1.2) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 74	$\log (k/s^{-1}) = (14.7 \pm 3.2) - (194.5 \pm 21.7) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 Z-76	$\log (k/s^{-1}) = (13.0 \pm 1.0) - (175.6 \pm 9.3) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$
 78	$\log (k/s^{-1}) = (12.81 \pm 0.21) - (156.7 \pm 2.0) \text{ kJ mol}^{-1} / RT \ln 10$

Über den Ansatz des stationären Zustandes (Kapitel 9.6 auf Seite 132) wurden Bildungsgeschwindigkeitskonstanten des Vinylidens **27** bestimmt.

**Abbildung 36:** Kinetisches Schema zur Bildung des Vinylidens **27**

Aus der Arrhenius-Auftragung der Bildungsgeschwindigkeiten geht eine gute Linearität hervor.

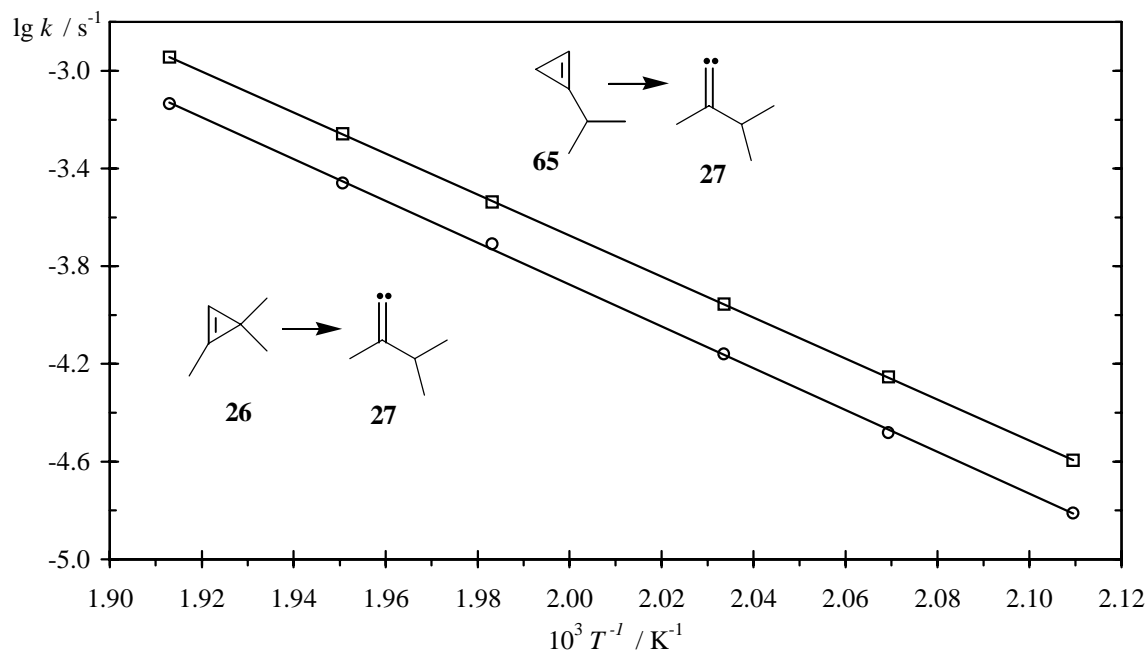


Abbildung 37: Arrhenius-Diagramm von k_a und k_b

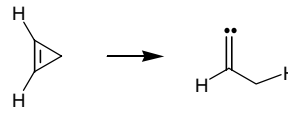
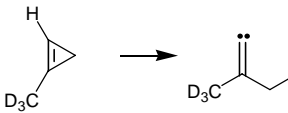
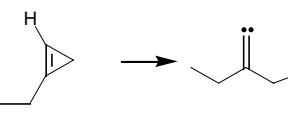
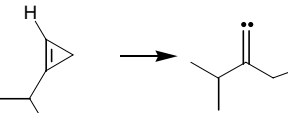
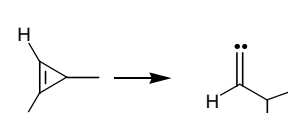
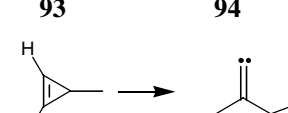
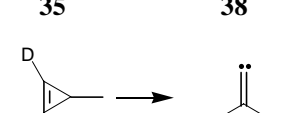
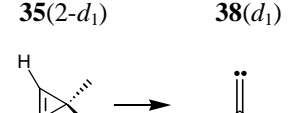

Die Isomerisierungsgeschwindigkeiten von **27** konnten ebensowenig wie beim Vinyliden **38**^[26, 27] aus diesem kinetischen System ermittelt werden. Jedoch gelang es, die relativen Isomerisierungsgeschwindigkeiten zu ermitteln.

4.3 Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit von Vinylidenen

Die oben erhaltenen Vinyliden-Bildungsgeschwindigkeitskonstanten können nunmehr mit Literaturwerten verglichen werden.

Mit Ausnahme der Bildung der einfach-substituierten Vinylidene **19**, **94** und **23** zeigt sich in Tabelle 9 die Tendenz, daß die Vinylidenbildung am stärksten bevorzugt wird, wenn das Wasserstoffatom zu einem sekundären Kohlenstoffatom wie im Falle des Cyclopropens **35** wandert. Am wenigsten wird die Wasserstoffwanderung in eine tertiäre Kohlenstoffbindung bevorzugt, was vermutlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist. Die Tatsache, daß die Wasserstoffwanderung in eine primäre Kohlenstoffbindung nicht begünstigt ist, läßt auf elektronische Effekte auf die Vinylidenbildung und den Einfluß der Partialladung des Zielkohlenstoffatoms schließen. Hingegen kann man sekundäre Effekte durch 1-Substitution am Cyclopropenring kaum erkennen.

Tabelle 9: Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten von Vinylidenen bei $T = 500$ K

Reaktion	$10^4 k / \text{s}^{-1}$	Faktor [*]
 18 → 19	3.66 [‡] [48]	2.8 [‡]
 14(4,4,4-d_3) → 39(d_3)	1.83	1.4
 36 → 38	1.91 ^[26, 27]	1.4
 65 → 27	2.12	1.6
 93 → 94	5.25 [‡] [19]	3.9 [‡]
 35 → 38	2.40 ^[26, 27]	1.8
 35(2-d_1) → 38(d_1)	1.83	1.4
 22 → 23	4.80 [‡] [49]	3.7 [‡]
 26 → 27	1.33	1.0

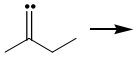


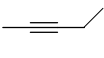
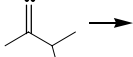


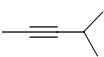
* Bezogen auf die Bildungsgeschwindigkeit von **27** aus **26**

‡ Geschwindigkeitskonstante wurde um den statistischen Faktor von 2 korrigiert.

Insgesamt ist der Alkyl-Substitutionseinfluß auf die Vinylidenbildung jedoch recht gering. Wird jedoch eine Alkylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt, so erhöht sich die Vinylidenbildung auf das zwei- bis vierfache, was sich plausibel mit der vergleichsweise schnellen Wasserstoffwanderung zum Alkin erklären läßt.

Bei der entsprechenden Rückreaktion, die Bildung der Cyclopropene aus den Vinylidenen, erkennt man eine eindeutige Tendenz zur bevorzugten Bildung von 1,3,3-trisubstituierten Cyclopropenen. Während bei beiden Vinylidenen **38** und **27** die Bildung der einfach-substituierten Cyclopropene am langsamsten erfolgt, ist sie beim 1,3-disubstituierten Cyclopropan **35** größer und beim trisubstituierten Cyclopropan **26** etwas größer als die Alkinbildung.

Tabelle 10: Relative Isomerisierungsgeschwindigkeiten der Vinylidene **35** und **26** bei $T = 500$ K

			
38	35	36	37
	0.380 ^[26, 27]	0.035 ^[26, 27]	0.585 ^[26, 27]
			
27	26	65	28
	0.638	0.041	0.320

Die im Vergleich vom Vinyliden **38** relativ geringere Alkin-Bildungsgeschwindigkeit von **27** überrascht ein wenig und deutet darauf hin, daß vermutlich die zusätzliche Methylgruppe von **28** im Vergleich zu **37** einen Einfluß darauf haben könnte.

5. Alkyl-Wanderungstendenzen der Vinyliden-Alkin Umlagerung

In den im vorherigen Kapitel geschilderten Versuchen wurde eine relativ geringe Vinyliden-Isomerisierungsgeschwindigkeits von 4-Methyl-2-pentin (**28**) im Vergleich zur Bildung des hochgespannten Cyclopropens **26** beobachtet. Dagegen isomerisiert das Vinyliden **38** bevorzugt zu 2-Pentin (**37**). Obwohl die relativen Isomerisierungsgeschwindigkeiten der Vinylidene nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind, lassen sie doch eine unterschiedliche Neigung zur Alkinbildung erkennen. Die Frage ist, welche Faktoren die Alkinbildung beeinflussen. Da Alkine zu den wichtigsten Produkte der Cyclopropen-Thermolyse gehören, wirkt sich ihre Bildung auch immer auf die Entstehung der anderen Pyrolyseprodukte aus. Interessant ist diese Fragestellung auch aufgrund der Tatsache, daß sich bei höheren Temperaturen aus Alkinen reversibel Vinylidene erzeugen lassen.

Die Alkinbildung hängt unmittelbar mit der Alkylwanderung eines der Substituenten der Vinylidene zusammen. Jedoch ist nicht bekannt, in welchen Maßen welche Alkylgruppe zum Alkin wandert, und welche Alkylgruppe geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung der Alkine fungiert. Mit Hilfe der ^{13}C -markierten Verbindungen **35**(2- ^{13}C) und **26**(2- ^{13}C) wurden die unterschiedlichen Wanderungstendenzen der Alkylgruppen untersucht. Vorteil für die Verwendung von **35**(2- ^{13}C) und **26**(2- ^{13}C) ist, daß das chemische Verhalten und die Kinetik der unmarkierten Verbindungen **35** und **26** bekannt sind,^[23, 26, 27, 38] und das über die Vinylidene gebildete Alkinverbindungen zu den Hauptprodukten der Cyclopropen-Thermolysen gehören.

Likhotvorik et al.^[25] hatten mit Hilfe von ^{12}C -markierten **26**(2- ^{12}C) die Alkylwanderung zur Bildung von **28**(^{12}C) untersucht und konnte die Wanderung beider Alkylgruppen, die Methyl- und die Isopropylgruppe, beobachten. Jedoch konnte aufgrund der geringen Größe der ^{13}C -Signale kein relativer Wert der Alkylwanderung festgestellt werden. Photochemische Untersuchungen im UV-Bereich von *Fahie und Leigh*^[50] an ^{13}C -markierten **26**(1- ^{13}C) ergaben eine bevorzugte Wanderung der Isopropylgruppe.

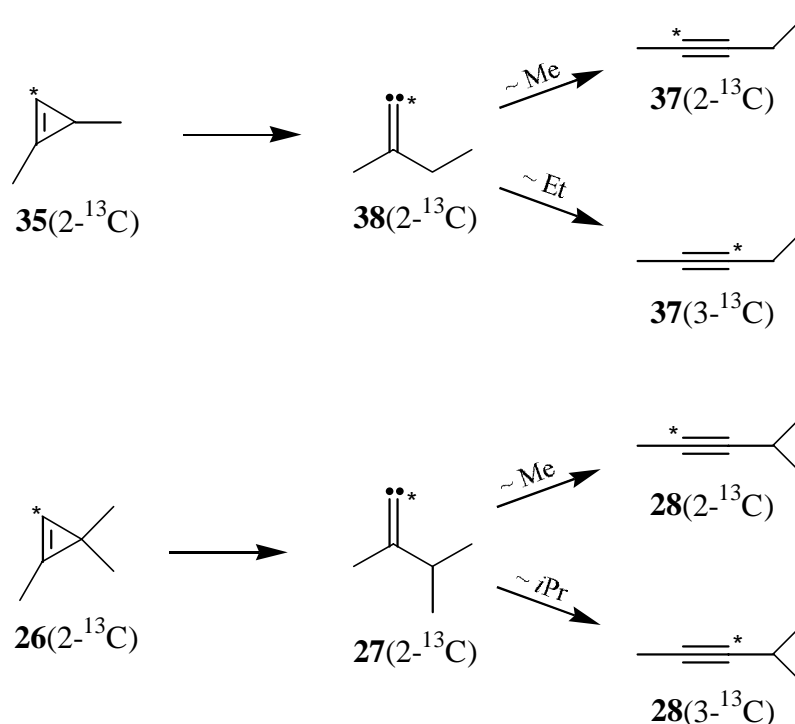


Abbildung 38: Alkylwanderung zur Bildung der Alkine **37** und **28**

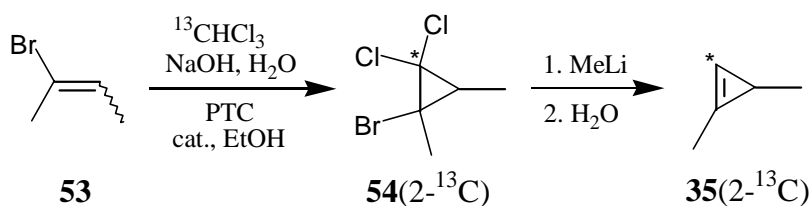
Durch die Pyrolyse der ^{13}C -markierten Cyclopropene **35** ($2\text{-}^{13}\text{C}$) und **26** ($2\text{-}^{13}\text{C}$) bilden sich intermediär die Vinylidene **38** ($2\text{-}^{13}\text{C}$) und **27** ($2\text{-}^{13}\text{C}$), die dann entweder durch eine Methylwanderung oder eine Ethyl- bzw. Isopropylwanderung zu den Alkinen **37** (^{13}C) und **28** (^{13}C) weiter reagieren sollten. Dabei kann aufgrund der ^{13}C -Markierung zwischen der Methyl- und der Alkylwanderung unterschieden werden. Bei Methylwanderung bilden sich Alkine mit der ^{13}C -Markierung in C-2 von **37** ($2\text{-}^{13}\text{C}$) und **28** ($2\text{-}^{13}\text{C}$). Bei Alkylwanderung (Ethyl oder Isopropyl) befindet sich die ^{13}C -Markierung in C-3 von **37** ($3\text{-}^{13}\text{C}$) und **28** ($3\text{-}^{13}\text{C}$).

5.1 Synthese der ^{13}C -markierten Cyclopropene **35** ($2\text{-}^{13}\text{C}$) und **26** ($2\text{-}^{13}\text{C}$)

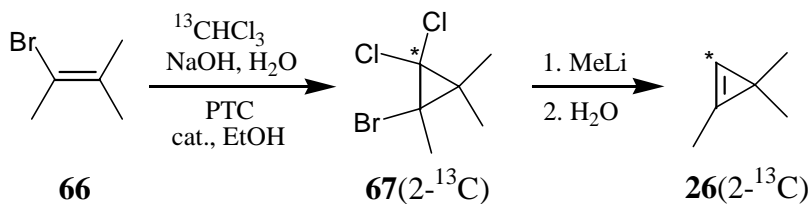
Die Synthese der ^{13}C -markierten Cyclopropene wurde nach dem bekannten, auch für die Herstellung von **35** ($2\text{-}d_1$) (siehe Kapitel 3.1 auf Seite 23) und **26** (siehe Kapitel 4.1.1 auf Seite 32) verwendete Methode nach *Baird et al.*^[34] durchgeführt. Für die Wahl dieser Synthesemethode war ausschlaggebend, daß nur zwei Syntheseschritte erforderlich waren, und daß Ausbeute und Kosten bezogen auf die verwendete, teure ^{13}C -Ausgangsverbindung, ^{13}C -Chloroform, am günstigsten war.*

Um Kosten einzusparen, wurde das 99 % erhaltende ^{13}C -Chloroform auf einen ^{13}C -Gehalt von 70 % verdünnt, ohne jedoch eine Einschränkung auf die Meßergebnisse zu riskieren.

* Dennoch betrugen die Kosten für 1 mol ^{13}C -Chloroform umgerechnet 17000 DM !



54(2-¹³C) wurde aus **53** mittels Phasentransferkatalyse in 34 % Ausbeute erhalten (Versuch 10). Weitere Reaktion mit Methyllithium lieferte das ¹³C-angereicherte Cyclopropan **35**(2-¹³C) in 41 % Ausbeute (Versuch 11).



67(2-¹³C) wurde aus **66** mittels Phasentransferkatalyse in 64 % Ausbeute erhalten (Versuch 12). Weitere Reaktion mit Methyllithium lieferte das ¹³C-angereicherte Cyclopropan **26**(2-¹³C) in 31 % Ausbeute (Versuch 13).

Bei beiden Cyclopropanen beträgt der ¹³C-Gehalt laut NMR- und MS-Analyse 69 %.

5.2 Kinetische Untersuchungen

Die Kinetik wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen ($T = 210^\circ\text{C}$ und 250°C) sowie bei einem Reaktionsdruck zwischen 14 Torr und 180 Torr und bei Umsätzen von 55 %, 85 % und 95 % bei **35**(2-¹³C) und 70 %, 90 % und 95 % bei **26**(2-¹³C) durchgeführt. Dabei konnte weder eine Abhängigkeit der Isotopenzusammensetzung von **28**(¹³C) und **37**(¹³C) vom Reaktionsdruck noch vom Umsatz beobachtet werden. Eine leichte Temperaturabhängigkeit der Isotopenzusammensetzung wurde gefunden. Die Anteile der Isotopomeren wurde durch Integration der quartären ¹³C-Signale der Alkinprodukte erhalten. Dabei wurden zur Unterdrückung von NOE-Effekten die ¹³C-Spektren mit Hilfe der Inverse Gated Decoupling Methode^[51] und zur Vermeidung von Relaxationseffekten mit einer Pulsverzögerungszeit^[52] von 120 s (bei **35**(2-¹³C)) und 180 s (bei **26**(2-¹³C)) gemessen. Die ¹³C-Verschiebungen der erwarteten quartären Alkin-Signale von **37**(¹³C) und **28**(¹³C) wurden durch ¹H, ¹³C-Kopplungsexperimente der pyrolysierten ¹³C-Proben identifiziert (für **37**(¹³C) siehe Seite 125 und für **28**(¹³C) siehe Seite 126). Aus Abbildung 39 geht hervor, daß es vor allem beim Alkin **37**(¹³C) Unterschiede der quartären Alkin-Signalgrößen gibt.

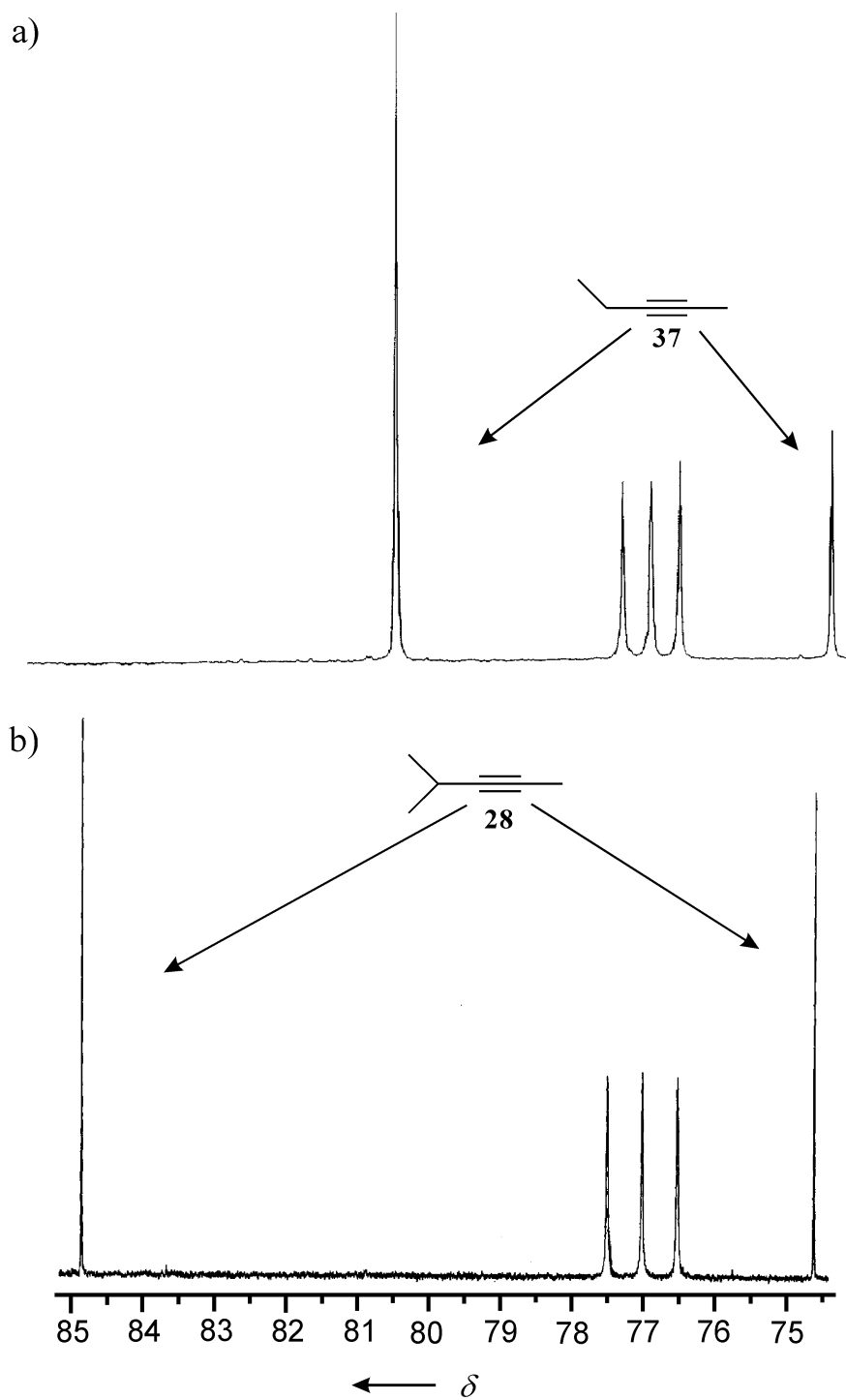


Abbildung 39: Ausschnitt der ^{13}C NMR Spektren
der Alkin-Produkte $37(^{13}\text{C})$ und $28(^{13}\text{C})$

Die Isotopenverteilung in $37(^{13}\text{C})$ und $28(^{13}\text{C})$ wurde durch zwei bis vier unabhängige Messungen ermittelt, wobei der Fehler der Standardabweichung dieser Werte entspricht.

5.3 Alkyl-Wanderungstendenzen

Pyrolyse von **35**(2-¹³C) bei $T = 250^{\circ}\text{C}$ ergab Isotopomerenverhältnis der Alkinprodukte von:

$$\frac{[37(3-^{13}\text{C})]}{[37(2-^{13}\text{C})]} = 3.0 \pm 0.1$$

Pyrolyse von **26**(2-¹³C) ergab unter gleichen Bedingungen ein Isotopomerenverhältnis von:

$$\frac{[28(3-^{13}\text{C})]}{[28(2-^{13}\text{C})]} = 1.40 \pm 0.05$$

Es ist offenkundig, daß die Ethyl- und Isopropylwanderung schneller erfolgt, als die Methylwanderung.

Bei den Untersuchungen zeigte sich eine leichte Temperaturabhängigkeit der Wanderungstendenzen der Alkylgruppen. Bei einer Pyrolysetemperatur von $T = 210^{\circ}\text{C}$ wurde ein höheres Isotopomerenverhältnis der Alkinprodukte beobachtet:

$$\frac{[37(3-^{13}\text{C})]}{[37(2-^{13}\text{C})]} = 3.2 \pm 0.1$$

und:

$$\frac{[28(3-^{13}\text{C})]}{[28(2-^{13}\text{C})]} = 1.60 \pm 0.05$$

Dies spricht dafür, daß die Wanderung der Alkylgruppen bei geringer Temperatur selektiver ist, und daher kinetischer Natur ist. Das Fehlen einer umsatzbezogenen Abhängigkeit der Isotopenverteilung zeigt, daß die Alkine **37**(¹³C) und **28**(¹³C) keinen entarteten Verteilungsprozeß eingehen.

Wenn man davon ausgeht, daß wie bei der Vinylidenbildung (siehe Kapitel 4.3 auf Seite 48) sekundäre Substitutionseffekte nur eine untergeordnete Rolle bei der Alkinbildung spielen, kann eine Reihenfolge der Alkylwanderung relativ zur Methylwanderung aufgestellt werden.

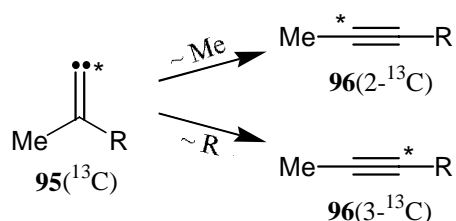


Abbildung 40: Wanderung der Alkylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe

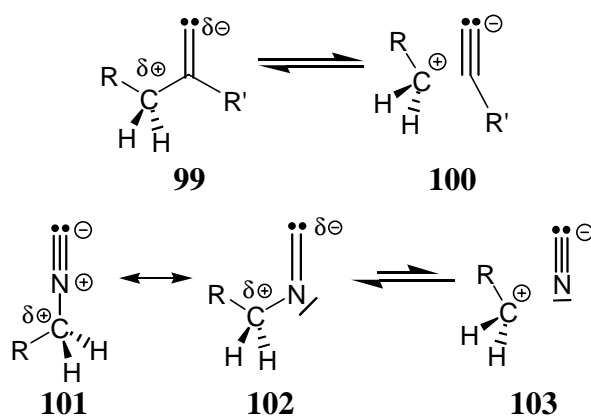
Eine ähnliche Alkylwanderungsfolge existiert für die isoelektrische Isonitril-Nitril-Umlagerung.^[53] Tabelle 11 gibt die relativen Alkyl-Wanderungsgeschwindigkeiten der Vinyliden-Alkin-Umlagerung sowie des isoelektrischen Prozesses wieder.

Tabelle 11: Relative Alkyl-Wanderungsgeschwindigkeiten

Reaktion	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{C}^{\delta+} \\ \text{C}^{\delta-} \text{---} \text{R} \\ \mathbf{95} (^{13}\text{C}) \end{array} \xrightarrow{\sim \text{R}} \begin{array}{c} \text{Me} \text{---} \text{C}^{\delta+} \text{---} \text{R} \\ \mathbf{96} (3\text{-}^{13}\text{C}) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}^{\delta-} \\ \text{C}^{\delta+} \text{---} \text{R} \\ \mathbf{97} \end{array} \xrightarrow{\sim \text{R}} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C}^{\delta+} \text{---} \text{R} \\ \mathbf{98} \end{array}$
R =	Vinyliden-Alkin-Umlagerung	Isonitril-Nitril-Umlagerung ^[53]
Me	1.00	1.00
Et	3.00	1.40
<i>i</i> Pr	1.40	0.47
<i>t</i> Bu	-	0.18

Die Alkyl-Wanderungstendenz der Vinyliden-Alkin-Umlagerung und die der Isonitril-Nitril-Umlagerung ähneln sich mit Ausnahme der Isopropylgruppe, die bei der Vinyliden-Umlagerung schneller wandert als die Methylgruppe.

Für die Vinyliden-Umlagerung, wie für die Isonitril-Nitril-Isomerisierung, führen hyperkonjugative Effekte zu positiven Partialladungen am wandernden Kohlenstoffatom, was zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes bei größeren Alkylgruppen führt und somit eine höhere Wanderungsgeschwindigkeit erwarten läßt.



R, R' = H, Alkyl

Abbildung 41: Hyperkonjugation in Vinylidenen und Isonitrilen

Dagegen verringern sperrige Alkylgruppen, wie die Isopropyl- oder *tert*-Butylgruppe, aufgrund von sterischen und statistischen Effekte im Übergangszustand die Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Alkylgruppen. Eine Kombination dieser Effekte bietet eine plausible Erklärung für die beobachtete Alkyl-Wanderungsfolge, wobei bei der Isonitril-Nitril-Umlagerung die hyperkonjugativen Effekte aufgrund der elektronischen Struktur des Isonitrils **104** nicht so stark ausgeprägt sind. Letzteres erklärt auch die im Vergleich zum Vinyliden relativ hohe Aktivierungsenergie zum stabileren Acetonitril **105**.^[53-55]

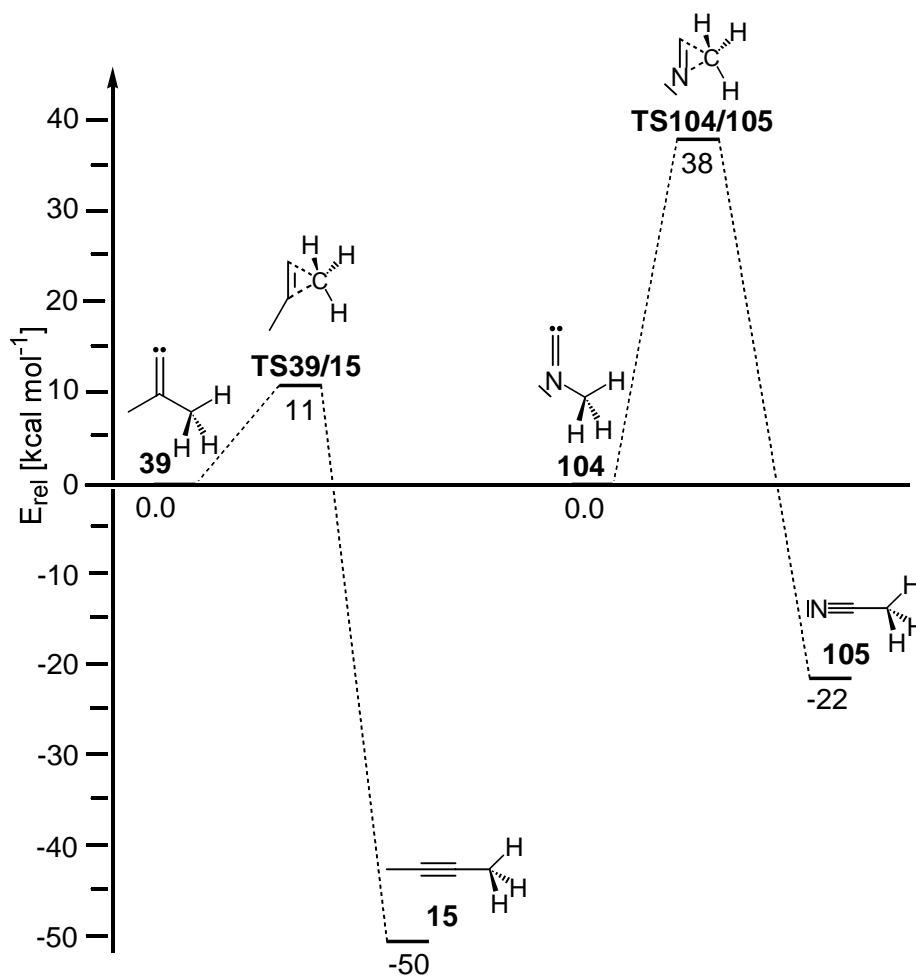


Abbildung 42: Vergleich der relativen Aktivierungsenergien von Vinyliden **39** und Methylisonitril **104**

Der Wert der Aktivierungsenergie von Vinyliden **39** wurde aus den Ergebnissen der theoretischen Untersuchung in Kapitel 7.2 (Seite 72) entnommen.

Abbildung 43 verdeutlicht graphisch die Alkylwanderungstendenz der Vinyliden-Alkin- und Isonitril-Nitril-Umlagerung. Dabei ist deutlich die geringere Ausprägung des hyperkonjugativen Effektes bei der Isonitril-Nitril-Umlagerung zu sehen.

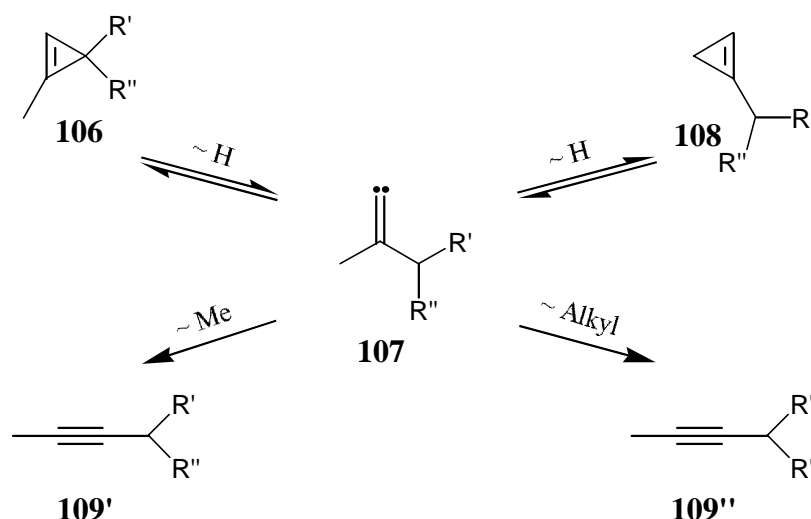


Abbildung 44: Relative Isomerisierungsgeschwindigkeiten der Vinylidene **107**

Daraus können nun die relative Isomerisierungsgeschwindigkeiten der Vinylidene **107** direkt mit der Methylwanderung zum Alkin **109** verglichen werden.

Tabelle 12: Relative Isomerisierungsgeschwindigkeit der Vinylidene **38** und **27** bei 500 K

38	35	36	37	37
relative Geschwindigkeit	0.380 ^[26, 27]	0.035 ^[26, 27]	0.146	0.439
relativ zur Methylwanderung	2.7	0.3	1.0	3.0

27	26	65	28	28
relative Geschwindigkeit	0.638	0.041	0.133	0.186
relativ zur Methylwanderung	4.6	0.3	1.0	1.4

Wie sich schon in Tabelle 10 angedeutet, ist die Isomerisierungsneigung zum 1-substituierten Cyclopropen sehr gering. Dies deutet sich auch beim Betrachten der Bildung der deuterierten, isotopomeren Cyclopropene **14**(2,3,3-*d*₃) und **35**(3-*d*₁) aus **14**(4,4,4-*d*₃) und **35**(2-*d*₁) an. Während das 1-substituierte Cyclopropen **14**(2,3,3-*d*₃) maximal in 5 % entsteht, wird das 1,3-disubstituierte Cyclopropen **35**(3-*d*₁) bis zu 8 % gebildet. Da die Bildungsgeschwindigkeit der Vinylidene, wie aus Tabelle 9 auf Seite 49 zu ersehen, nahezu gleich sind, läßt sich diese Tatsache gut mit der geringeren Isomerisierungsgeschwindigkeit von Vinyliden **39** zu 1-Methylcyclopropen **14** erklären. Aus Tabelle 12 sieht man überraschenderweise deutlich, daß die Bildungsgeschwindigkeit

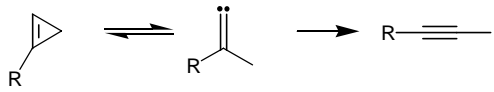



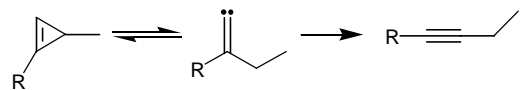

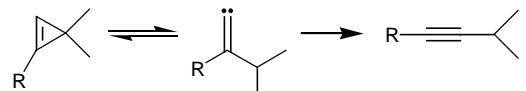

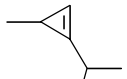
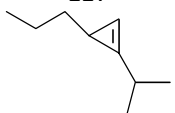
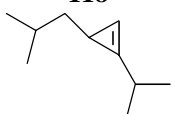
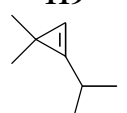
isomerer Cyclopropene in der Regel höher ist, als die Alkin-Bildungsgeschwindigkeit. Eine Ausnahme bildet die über Ethylwanderung verlaufende Alkinbildung.

5.5 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Cyclopropen-Alkin Isomerisierungen

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Alkin-Bildung unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Tabelle 12 auf Seite 59 und der unterschiedlichen Bildung isomerer Cyclopropene läßt die unterschiedlicheren Alkin-Bildungsneigungen plausibler erscheinen. Außerdem läßt es die quantitative Vorhersage der Alkinbildung von unbekannten Cyclopropen-Reaktionen zu. Tabelle 13 zeigt einen Vergleich der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Alkinbildung bei $T = 500\text{ K}$ an. Dabei wurden die Alkin-Isomerisierungen entsprechend dem Substitutionsmuster in Reaktionskategorien eingeteilt.

Beim Betrachten der Tabelle wird deutlich, daß die Bildung der Alkine nicht nur von der zu wandernden Alkylgruppe abhängt, sondern auch stark von der Bildung des isomeren Cyclopropens beeinflußt wird. Die Bildung von isomeren Cyclopropenen eröffnet neue Reaktionswege zu weiteren Pyrolyseprodukten auf Kosten der Bildung des Alkinprodukts. Wie aus Tabelle 12 ersichtlich, hängt die Bildung des isomeren Cyclopropens wiederum davon ab, ob ein einfach-, zweifach- oder dreifach-substituiertes Cyclopropen gebildet wird.

Tabelle 13: Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit von Alkinen

Reaktion			R =	Isomeres Cyclopropen	$10^5 k / s^{-1}$	k_{rel}	
	110	95	96	H	-	36.6 ^{*[48]}	1.00 [*]
			Me		14	14.4 ^[28]	0.39
			Et		35	11.1 ^[27]	0.30
			<i>i</i> Pr		26	6.96	0.19
	111	112	113	H	-	52.5 ^{*[19]}	1.43 [*]
			Me		36	14.0 ^[27]	0.38
	114	115	116	H	-	48.0 ^{*[49]}	1.31 [*]
			Me		65	4.32	0.12
			Et		117	4.79 ^[24]	0.10
			Bu		118	7.32 ^{‡[24]}	0.15 [‡]
			<i>i</i> Bu		119	7.12 ^{‡[24]}	0.15 [‡]
			<i>i</i> Pr		33	1.33 ^[24]	0.028

* Geschwindigkeitskonstante wurde um den statistischen Faktor von 2 korrigiert.

‡ Ausgehend vom Vinyliden entstehen auch Cyclopentene, die die Alkinbildung verringern könnten.^[24]

Aus diesen Ergebnissen läßt sich einerseits das Ausmaß der aus Vinylidenen generierten Acetylenbildung erklären. Andererseits läßt sich aus diesen Resultaten die Bildung von isomeren Cyclopropenen und Alkinen aus noch nicht untersuchten Cyclopropenverbindungen vorhersagen. Wichtige Kenngröße ist dabei der Substitutionsgrad der Cyclopropenverbindungen, der einen Einfluß auf die Bildung von isomeren Cyclopropen- und Alkinprodukten hat.

5.6 Überprüfung des Mechanismus der Cyclopropen-Thermolyse mit Hilfe von ^{13}C -Markierungen

Mit Hilfe der ^{13}C -markierten Cyclopropene wurde der gesamte Mechanismus der Cyclopropen-Thermolyse überprüft. Dabei wurden einige ausgewählte ^{13}C -Signale integriert und entsprechend analysiert.

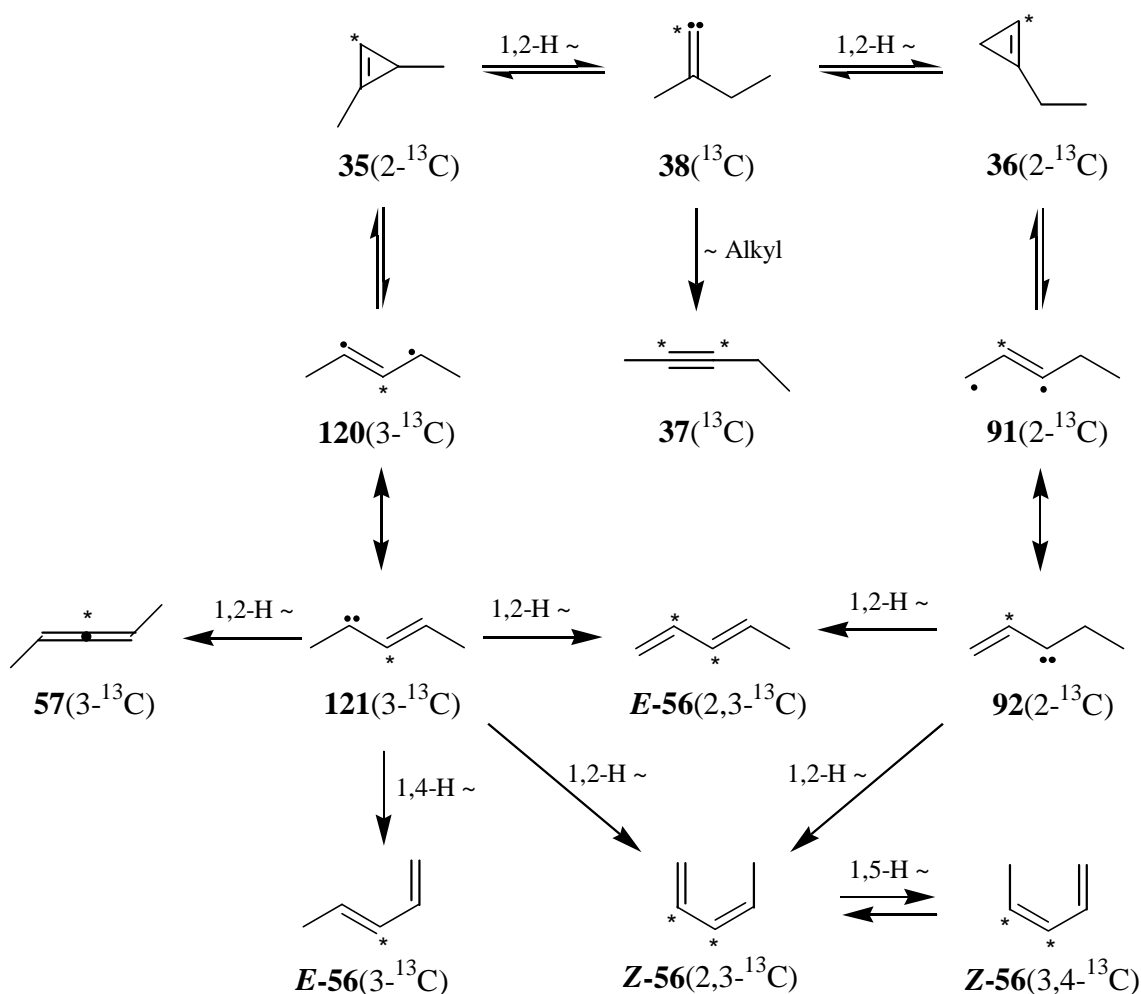


Abbildung 45: Reaktionsmechanismus der Thermolyse von 35(2- ^{13}C)

Aus der Analyse des ^{13}C NMR Spektrum konnten folgende ^{13}C -angereicherte Produkte identifiziert werden (siehe Kapitel 9.4.6 auf Seite 125): 36(2- ^{13}C), 37(^{13}C), 57(2- ^{13}C), E-56(2,3- ^{13}C) und Z-56(2,3,4- ^{13}C). Auffällig ist dabei das Auftreten von Z-56(2,3,4- ^{13}C),

das durch intermolekulare Isomerisierung entsteht.^[56]

Durch ^{13}C NMR Analyse des Produktgemisches von **26**(2- ^{13}C) konnten folgende ^{13}C -angereicherte Produkte identifiziert werden (siehe Kapitel 0 auf Seite 126): **65**(2- ^{13}C), **28**(^{13}C), **73**(2- ^{13}C), **E-77**(3- ^{13}C), **Z-77**(2,3- ^{13}C) und **78**(2,3- ^{13}C).

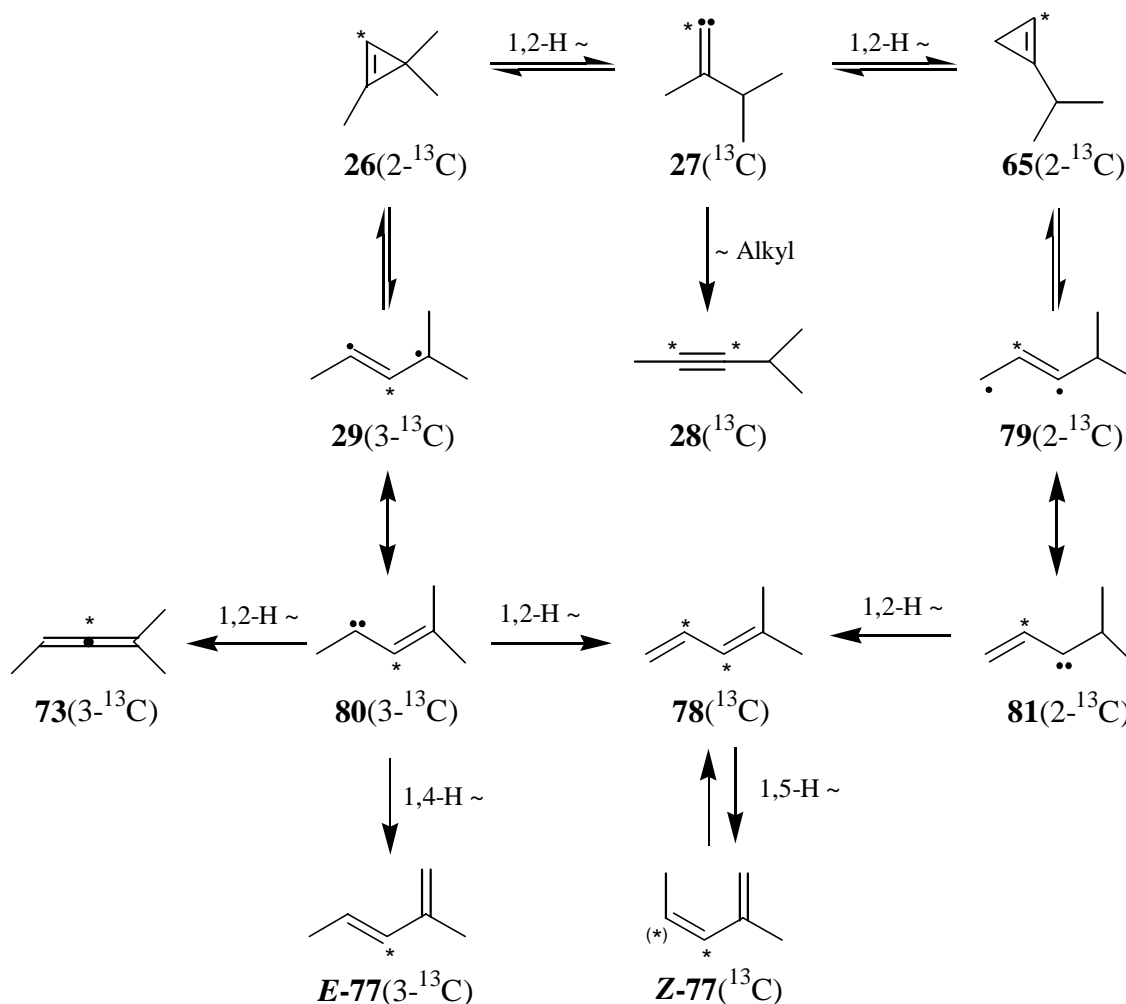


Abbildung 46: Reaktionsmechanismus der Thermolyse von **26**(2- ^{13}C)

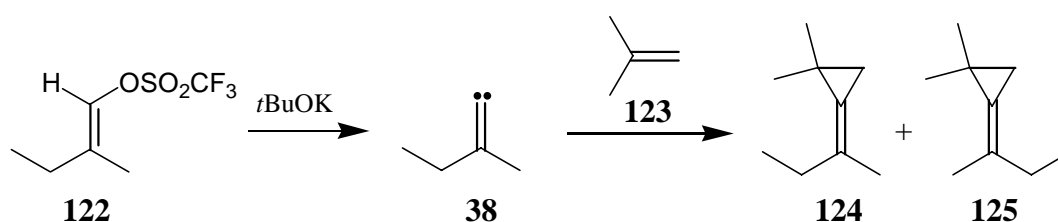
Die beobachtete ^{13}C -Anreicherung in den Pyrolyseprodukten stimmt mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus überein.

6. Vinyliden Abfangexperimente

Ein direkter Nachweis für die Bildung eines Vinylidenzwischenstufe stellt das Abfangen dieses Intermediates dar. Dies liefert zudem den Beweis, daß das Vinyliden sich in einer Energiemulde befindet und für seine Isomerisierungen eine Energiebarriere existiert.

Intramolekulare Abfangexperimente gibt es sowohl für aus Cyclopropenen erzeugte Vinylidene^[24] als auch für Vinylidene, die sich aus Acetylenverbindungen intermediär gebildet haben.^[14]

Stang *et al.*^[5, 57] haben das Auftreten von Vinylidenen durch [1+2]-Cycloaddition mit Olefinen in Lösung nachgewiesen, und zudem die Stereoselektivität der Reaktion untersucht.



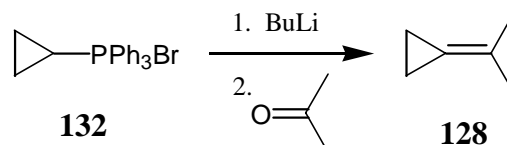
Das Ergebnis dieser Studie ist unter anderem, daß das Vinyliden **38** nur im Singulett-Grundzustand vorliegt.

Während demnach Vinylidene in Lösung hergestellt und abgefangen werden können, stellt sich die Frage, ob aus Cyclopropenen thermisch hergestellte Vinylidene nachweisbar sind. Immerhin muß ihre Lebensdauer so hoch sein, daß sie mit einem Olefinmolekül in der richtigen räumlichen Konformation zusammenkommen.

Es wurde daher 1,1-Dimethylvinyliden (**39**) aus 1-Methylcyclopropan (**14**) thermisch generiert, um es anschließend mit Ethen (**126**) und *E/Z*-2-Buten (*E/Z*-**127**) abzufangen.

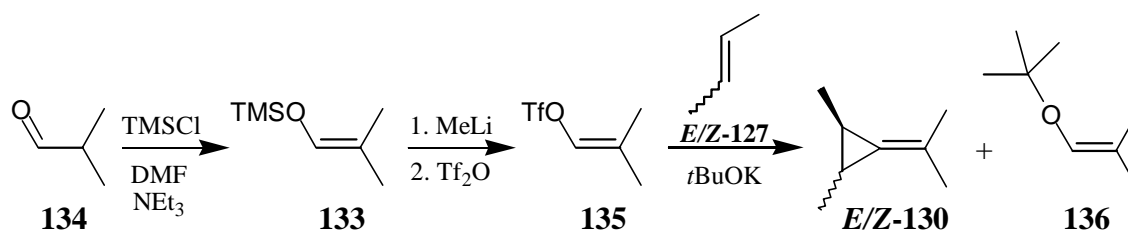
6.1 Synthese der Abfangprodukte **128**, **129**, *E/Z*-**130** und **131**

Zum eindeutigen Nachweis der Abfangprodukte wurden diese auf unabhängigen Wege hergestellt und vollständig spektroskopisch charakterisiert. Isopropylidencyclopropan (**128**) wurde durch eine Wittig-Reaktion aus Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid (**132**) und Aceton in 16 % Ausbeute erhalten (Versuch 14).

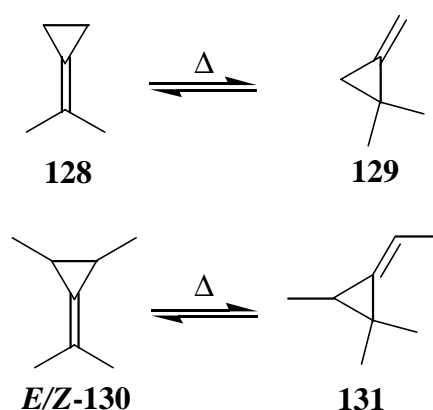


E/Z-2,3-Dimethyl-1-isopropyliden-cyclopropan (*E/Z*-**130**) wurde in mehreren Schritten nach Stang *et al.*^[58] hergestellt. Der Silylenolether **133** wurde in 30 % Ausbeute durch Behandeln von 2-Methylpropanal (**134**) mit Trimethylsilylchlorid erhalten. Weitere Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ergab das Vinyltriflat **135** in 47 %

Ausbeute. Durch Cycloaddition mit *E/Z*-2-Buten (**E/Z-127**) wurde schließlich **E/Z-130** in 15.6 % Ausbeute erhalten (Versuch 15). Als Nebenprodukt erhält man den durch Carbeninsertion des Vinylidens in *tert*-Butanol entstehenden *tert*-Butylether **136**.



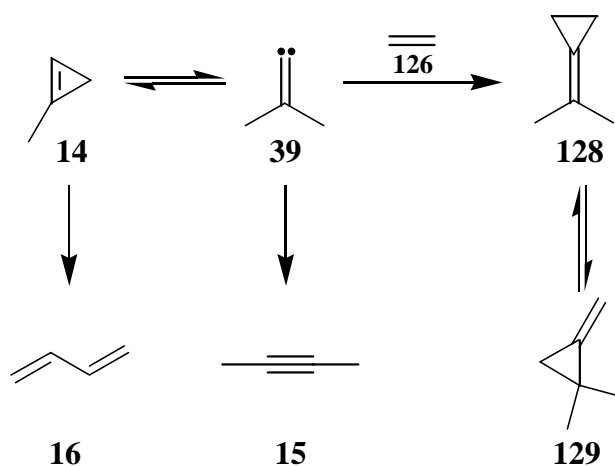
Die unter pyrolytischen Bedingungen entstehende Isomere **129** und **131** von **128** und **E/Z-130** wurden durch Pyrolyse hergestellt und identifiziert.



6.2 Versuche das Vinyliden 39 abzufangen

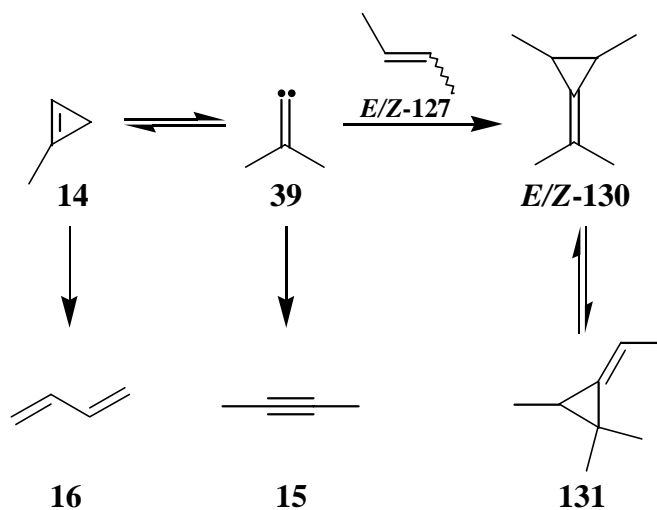
Um die Stoßzahl zwischen Vinyliden **39** und Olefin **126** und **E/Z-127** zu erhöhen, und somit das Abfangprodukt in höheren Konzentrationen sicher nachzuweisen, wurde das Olefin in 30-fachen Überschuß eingesetzt. Die Pyrolyse wurden bei einer Reaktionstemperatur von $T = 240^\circ\text{C}$ und bis zu einem Umsatz von 90 % durchgeführt. Aus der gaschromatographische Analyse konnten die bekannten Pyrolyseprodukte von **14**: **15** und **16** mit den entsprechend der Reaktionszeit erwarteten Konzentrationen gefunden werden.

Das erhoffte direkte Abfangprodukt **128** konnte eindeutig auf verschiedenen GC-Säulen gaschromatographisch nachgewiesen werden. Allerdings ist das GC-Signal von **128** sehr klein. Durch Variation des Säulengasdruckes, anschließender GC-Messung und Vergleich der Retentionszeiten auf unterschiedlichen Säulen konnte ein GC-Signal der Pyrolysemischung eindeutig dem Cyclopropan **128** zugeordnet werden. Das isomere Cyclopropan **129** konnte aufgrund von GC-Signal-Überlagerungen auf zwei unterschiedlichen Säulen nicht nachgewiesen werden.



Da das Abfangprodukt in sehr geringen Konzentrationen im Pyrolysegemisch vorhanden war, konnte es durch spektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen und charakterisiert werden.

Beim Abfangversuch von **39** mit *E/Z*-**127** konnte keines der Abfangprodukte *E/Z*-**130** und **131** eindeutig nachgewiesen werden, auch weil auf beiden verwendeten GC-Säulen andere Produktsignale den Nachweis des Abfangprodukts störten.



7. Theoretische Untersuchungen

Aus den experimentellen Daten läßt sich die Aktivierungsenergie zur Bildung der Vinylidene **38** und **27** bestimmen. Jedoch können aus den kinetischen Experimenten nur die relativen Vinyliden-Isomerisierungsgeschwindigkeiten erhalten werden, so daß keine konkrete Aussagen über die Stabilität und über die Lebensdauer der Vinylidene möglich sind. Zudem läßt sich auch durch Doppelmarkierungsexperimente nicht nachweisen, ob die Alkine nur über die Vinyliden-Intermediate entstehen.

Da die untersuchten Moleküle eine relativ geringe Anzahl von Atomen hat, bietet es sich an, die Isomerisierungsreaktionen mit Hilfe von quantenmechanischen *ab initio* Methoden und Dichte Funktional (DFT) Methoden zu berechnen, und so die theoretische Isomerisierungsenergien zu erhalten. Da die Aktivierungsenergien zur Vinylidenbildung sowie für die meisten Isomerisierungsreaktionen experimentell bekannt sind, können diese mit den berechneten Werten verglichen werden, und so die Güte der Rechnungen ermittelt werden. Daraus läßt sich elegant abschätzen, wie groß die Fehlerwerte für die nicht experimentell zugänglichen Werte sind.

Die Berechnungen wurden mit *ab initio* Methoden und DFT-Methoden^[59, 60] durchgeführt. Die Minima und Übergangszustände wurden zuerst mit Hilfe von semiempirischen- und der Hartree-Fock-Methode voroptimiert. Die so erhaltenen Geometrien dienten als Startgeometrien für eine vollständige Geometrieoptimierung auf B3LYP-Niveau^[59, 60] mit dem 6-31G(d)- und dem 6-311+G(2d,p)-Basissatz. Zuletzt erfolgte auf die optimierten Strukturen eine B3LYP-Frequenz-Rechnung sowie eine Single-Point Rechnung (SP) auf *ab initio* - Coupled-Cluster-Niveau (CCSD).^[60] Zusätzlich wurden für Übergangszustände IRC-Rechnungen (Intrinsic Reaction Coordinates) durchgeführt (siehe auch Kapitel 9.7 auf Seite 135), wobei ausgehend vom Übergangszustand Strukturen entlang der intrinsischen Reaktionskoordinate zu Minima auf der Energiehyperfläche berechnet werden. Dadurch lassen sich zum Übergangszustand entsprechende stabile Strukturen (in der Regel die Reaktanden der Reaktion) zuordnen. Sämtliche über Diradikale und Vinylcarbene verlaufenden Reaktionen wurden unrestricted durchgeführt. Potentielle Energien sind in der Regel um den Betrag der Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE) korrigiert.

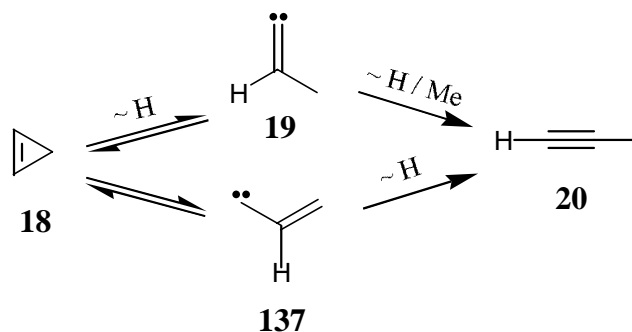
Es wurden Berechnungen auf der C₃H₄-Hyperfläche (Isomerisierungen der Cyclopropens (**18**)), C₄H₆-Hyperfläche (Isomerisierungen von 1-Methylcyclopropen (**14**)), C₅H₈-Hyperfläche (Isomerisierungen von 1,3-Dimethylcyclopropen (**35**) und 1-Ethylcyclopropen (**36**)) und auf der C₆H₁₀-Hyperfläche (Isomerisierungen von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**) und 1-Isopropylcyclopropen (**65**)) durchgeführt.

7.1 Isomerisierungen von Cyclopropen (**18**) (C₃H₄-Energiehyperfläche)

Die erste theoretische Studie der C₃H₄-Hyperfläche wurden vor einigen Jahren von Yoshimine *et al.*^[22] auf MRCI*- und SDQCI-Niveau durchgeführt. Dabei wurde eine

Bevorzugung der über Vinyliden **19** verlaufende Alkinbildung gegenüber der über Vinylcarben **137** verlaufenden Alkinbildung festgestellt. Aufbauend auf dieser Arbeit wurden entsprechende Rechnungen auf B3LYP- und CCSD(T)-Niveau durchgeführt, um eine Aussage über die Konsistenz der berechneten Energien auf verschiedenen theoretischen Niveaus zu erhalten.

Es wurde wie in den Untersuchungen von *Yoshimine et al.*^[22] zudem untersucht, in wieweit das Vinyliden-Intermediat **19** in der Cyclopropenpyrolyse im Vergleich zum Vinylcarben **137** bevorzugt wird.



Theoretisch kann das Propin **20** ausgehend vom Vinyliden **19** über eine Wasserstoffwanderung oder über eine Methylwanderung gebildet werden, wobei die Wasserstoffwanderung deutlich bevorzugt sein sollte.

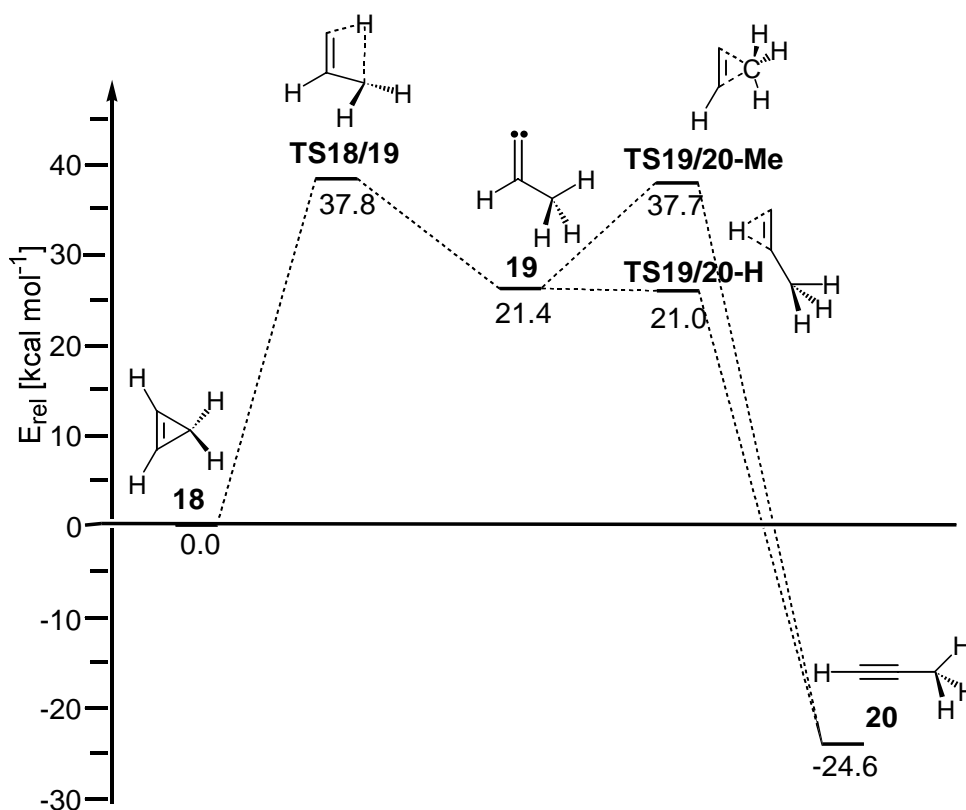


Abbildung 47: C₃H₄-Energiehyperfläche der Vinyliden-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Die über eine Methylwanderung verlaufende Propinbildung (**TS19/20-Me**) aus Vinyliden **19** besitzt erwartungsgemäß eine deutlich höhere Aktivierungsenergie als die Alkinbildung über eine Wasserstoffverschiebung (**TS19/20-H**). Auffällig ist, daß der Übergangszustand **TS19/20-H** auf der Energiehyperfläche niedriger liegt, als das Vinyliden-Minimum **19**, obwohl **19** keine imaginäre Frequenz besitzt. Dies wurde auch in den Berechnungen von *Yoshimine et al.*^[22] gefunden. Der Übergangszustand **TS19/20-H** besitzt hingegen eine imaginäre Frequenz von $\tilde{\nu} = -200 \text{ cm}^{-1}$ bis -100 cm^{-1} , was erfahrungsgemäß für einen Übergangszustand einer Wasserstoffwanderung zu gering ist. Betrachtet man dagegen die Energiewerte ohne Nullpunktsschwingungsenergie in Tabelle 14, so liegt das Vinyliden (**19**) bei allen Theorieniveaus energetisch niedriger als der entsprechende Übergangszustand **TS19/20-H**.

Tabelle 14: Potentielle Energien (in kcal mol^{-1}) der Vinyliden-Alkin-Umlagerung ohne Nullpunktsschwingungsenergie relativ zum Cyclopropen (**18**)

Verbindung	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	MRCI*/ DZP ^[22]	CCSD(T)/ 6-31G(d)	CCSD(T)/ 6-311+G(2d,p)
19	25.6	22.9	21.0	25.6	20.7
TS19/20-H	25.9	23.0	21.6	26.1	20.8

Die berechneten Energien von **19** und **TS19/20-H** in Tabelle 14 unterscheiden sich nur geringfügig, so daß kleine Fehler der Energiewerte und der Nullpunktsschwingungsenergien zur Folge haben, daß der Übergangszustand **TS19/20-H** eine höhere berechnete potentielle Energie besitzt als die zugehörige Vinylidenstruktur **19**.

Neben Propin (**20**) entsteht während der Cyclopropenthermolyse im geringeren Umfang Allen **138**, dessen Auftreten sich mit der Entstehung des Vinylcarbens **137** und einer anschließenden Wasserstoffverschiebung erklären läßt. Auch diese Reaktion war Gegenstand der theoretischen Untersuchung.

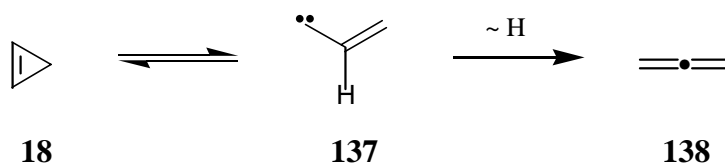


Abbildung 48 zeigt die Energiehyperfläche aller möglichen über das Vinylcarben **137** verlaufenden Isomerisierungsreaktionen.

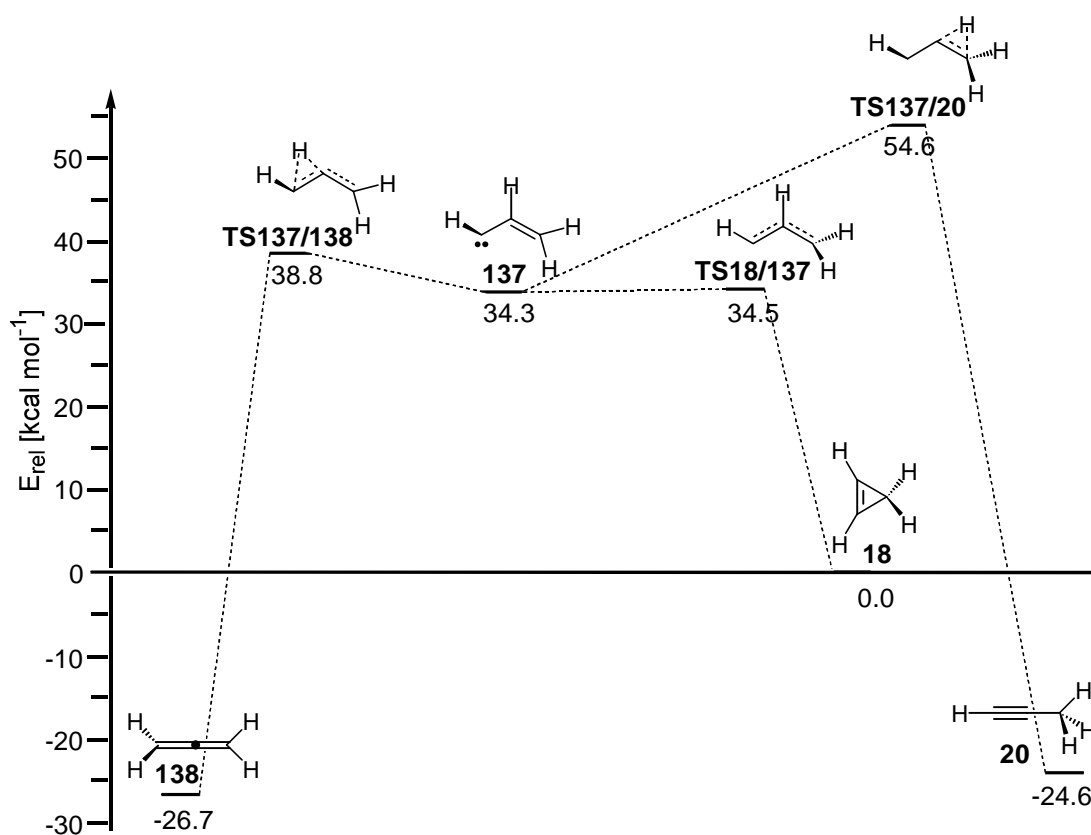


Abbildung 48: C₃H₄-Energiehyperfläche der Vinylcarben-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Abbildung 47 und Abbildung 48 zeigen das Energiediagramm aller berechneten Strukturen. Die Bildung des Vinylcarbens **137** über **TS18/137** besitzt eine geringere Aktivierungsbarriere als die der Bildung von Vinyliden **19**. Jedoch wird eine höhere Aktivierungsenergie benötigt, um stabile Produkte zu bilden.

Tabelle 15: Berechnete relative Energien (incl. ZPVE bezogen auf Cyclopropen **18**)

Verbindung	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	MRCI*/ DZP ^[22]	CCSD(T) [‡] / 6-31G(d)	CCSD(T) [‡] / 6-311+G(2d,p)
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS18/19	40.1	37.8	38.1	41.6	36.1
19	24.0	21.4	19.5	24.0	19.1
TS19/20-H	23.4	21.0	17.1	24.1	18.8
TS19/20-Me	-	37.7	38.6	-	-
20	-21.8	-24.6	-22.7	-22.0	-25.9
TS18/137	37.6	34.5	35.8	41.0	35.4
137	37.5	34.3	31.3	40.4	34.7
TS137/138	42.9	38.8	43.4	48.8	41.7
138	-24.7	-26.7	-22.4	-21.7	-24.7
TS137/20	60.0	54.6	50.2	65.6	57.5

[‡] Single-Point Rechnung mit einer auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau optimierten Struktur.

Aus Tabelle 15 geht hervor, daß die Unterschiede der berechneten Energien aus unterschiedlichen theoretischen Modellen nicht sehr groß sind. Wichtig ist, daß alle Methoden in ihrer Aussage über die Bevorzugung oder Benachteiligung einer Reaktion übereinstimmen. Somit besitzen die Ergebnisse der Rechnungen insgesamt eine gemeinsame Basis. Dies zeigt sich auch den in Tabelle 16 aufgeführten Vergleich der berechneten mit den experimentell erhaltenen Energien.

Tabelle 16: Berechnete und experimentell erhaltene Aktivierungsenergien in kcal mol⁻¹

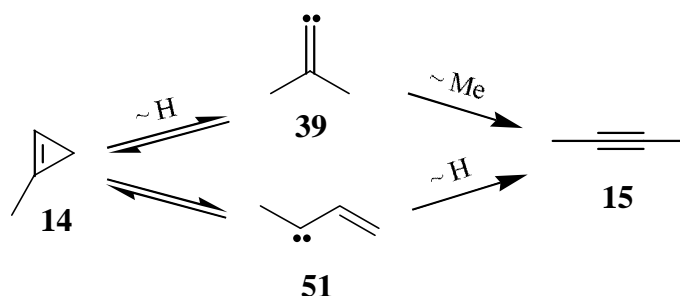
Reaktion	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	CCSD(T) [‡] / 6-31G(d)	CCSD(T) [‡] / 6-311+G(2d,p)	experimentell ^[48]
18→19→20	40.1	37.8	41.6	36.1	37.5
18→137→20	60.0	54.6	65.6	57.5	(37.5)
18→137→138	42.9	38.8	48.8	41.7	43.3

[‡] Single-Point Rechnung mit einer auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau optimierten Struktur.

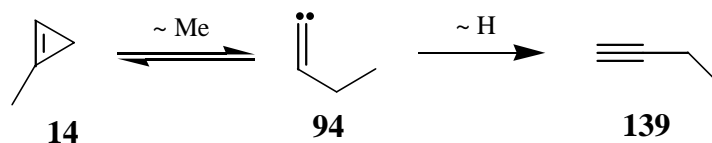
Bei Vergleich der berechneten mit den experimentellen Werte sieht man eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse vor allem bei den auf 6-311+G(2d,p)-Niveau berechneten Energien. Deutlich wird hier auch, daß das Alkin **20** mit Sicherheit nicht über das Vinylcarben **137** entsteht, da dieser Reaktionsweg eine ca. 17 - 24 kcal mol⁻¹ höhere Aktivierungsenergie besitzt.

7.2 Isomerisierungen von 1-Methylcyclopropen (**14**) (C_4H_6 -Energiehyperfläche)

Entsprechend den Untersuchungen an **18** wurde auch für **14** der Reaktionsweg zur Alkinbildung untersucht. Zudem ist die Vinyliden-Alkin-Isomerisierung mit einer Methylwanderung verbunden, die langsamer erfolgen sollte als die Wasserstoffwanderung des Vinylidens **19** zur Bildung des Acetylens **20**, so daß das Vinyliden **39** in einer relativ großen Energiemulde liegen sollte.



Über eine Methylwanderung könnte auch 1-Ethylvinyliden (**94**) entstehen, welches sich schnell zum 1-Butin (**139**) umlagern sollte. Obwohl in Thermolyse-Experimenten von **14** kein Butin **139** unter den Pyrolyseprodukten identifiziert werden konnte,^[28] ist es dennoch hilfreich zu wissen, wie hoch die entsprechende Aktivierungsenergie zur Bildung von Vinyliden **94** ist.



Aus Abbildung 49 geht hervor, daß sich das Vinyliden **94** aufgrund der sehr hohen Aktivierungsenergie von $72.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ nicht bildet.

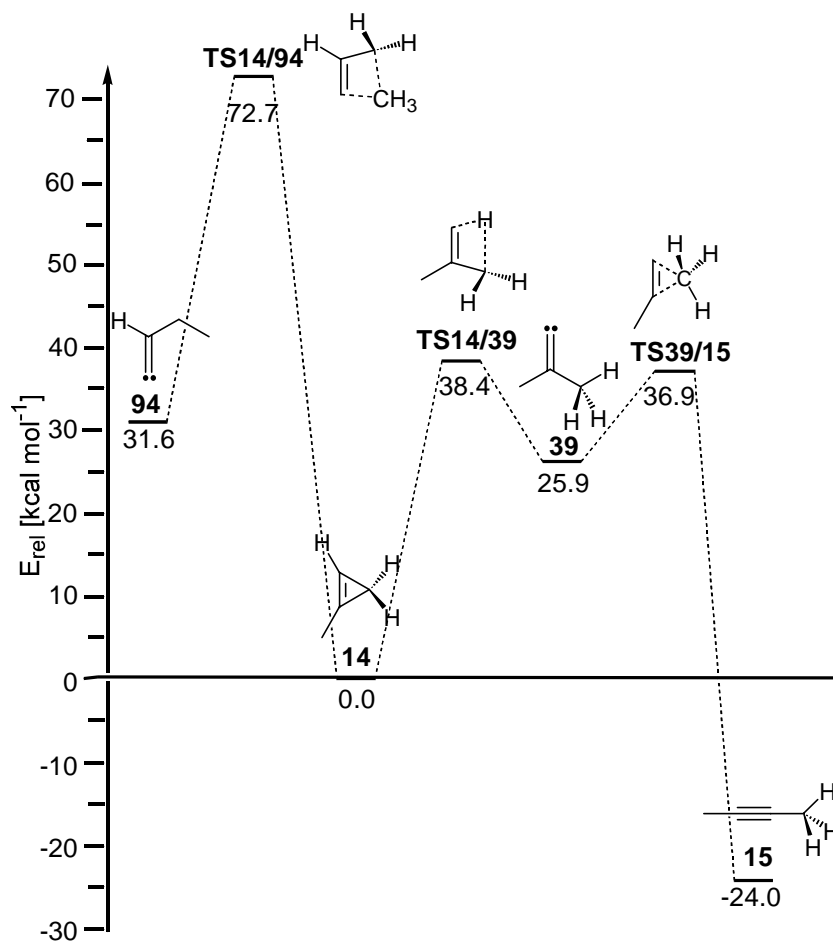


Abbildung 49: C_4H_6 -Energiehyperfläche der Vinyliden-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Die Bildung des Vinylidens **39** aus 1-Methylcyclopropan (**14**) erfordert eine Aktivierungsenergie von $38.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, wobei es aufgrund der energetisch aufwendigere Methylwanderung zum Alkin **15** eine relative Stabilität von 11 kcal mol^{-1} aufweist.

Berechnungen der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) der Cyclopropan-Vinyliden-Isomerisierung zeigen im Detail, wie sich das H-Atom entlang des Cyclopropans **14** verschiebt, bis schließlich die Vinylidenstruktur **39** entstanden ist. Zusätzlich bestätigen die IRC-Rechnungen, daß **TS14/39** tatsächlich der Übergangszustand ist, der die beiden Minima **14** und **39** miteinander verbindet.

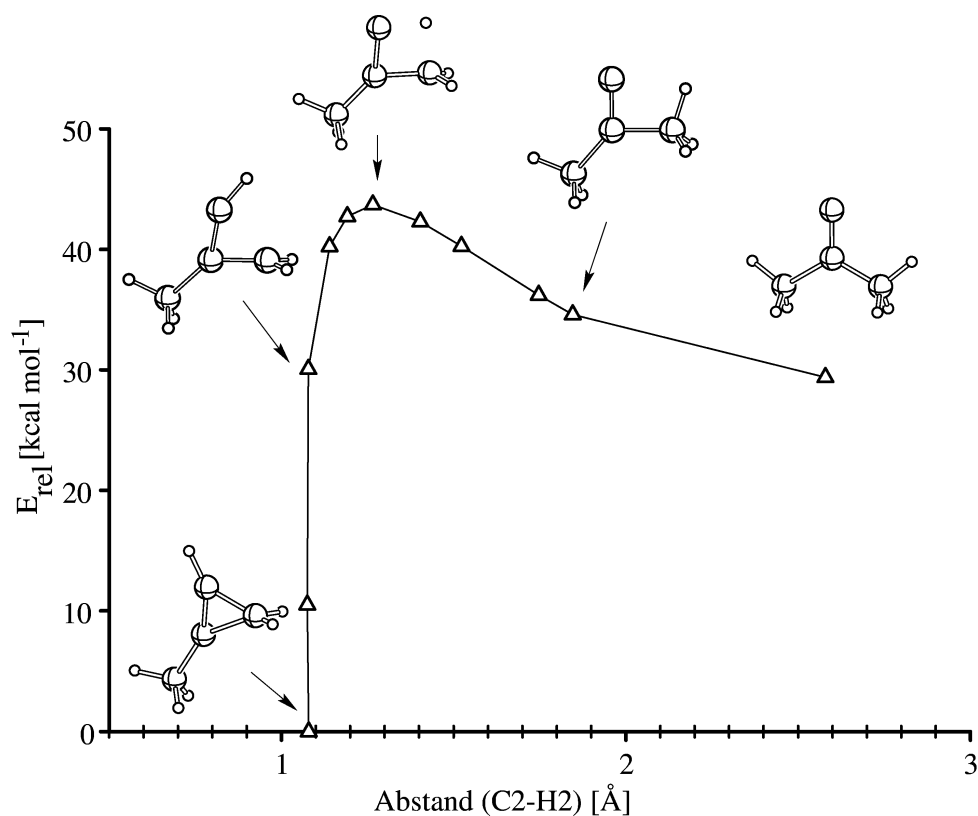


Abbildung 50: IRC-Rechnung der Cyclopropen-Vinyliden-Isomerisation

Bei der Wanderung der Methylgruppe vom Vinyliden **39** zum Alkin **15** dreht sich zuerst die Methylgruppe und wandert dann zum nächsten Kohlenstoffatom unter Bildung des Alkins **15**.

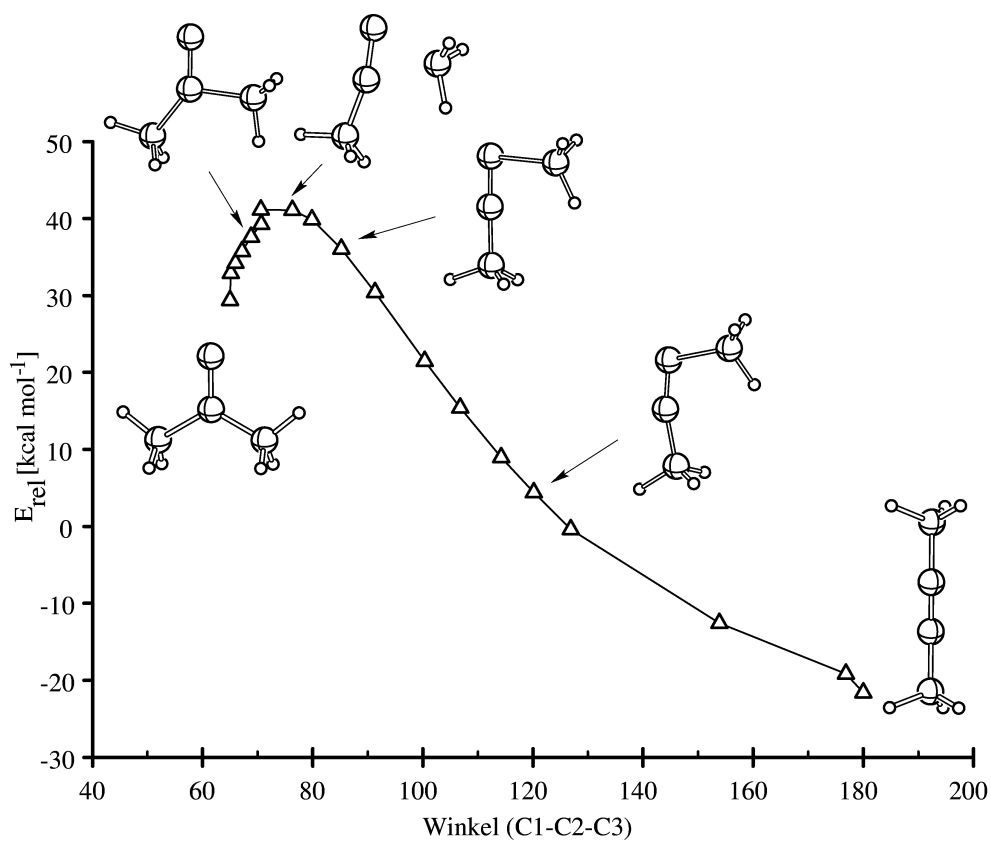
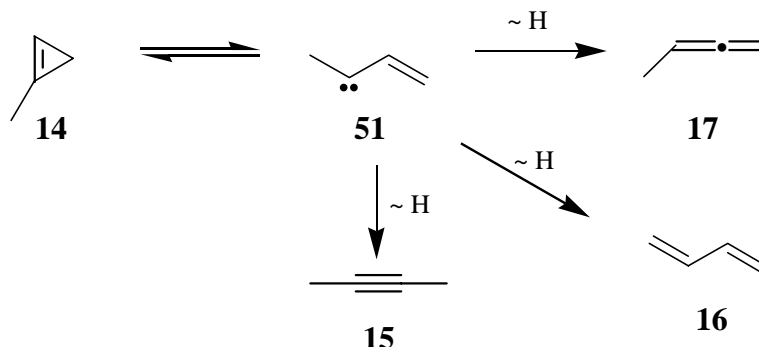


Abbildung 51: IRC-Rechnung der Vinyliden-Alkin-Umlagerung

Die über das Vinylcarben **51** verlaufenden Reaktionen, wie die Bildung der Butadiene **17** und **16** wurden ebenfalls eingehend theoretisch untersucht.



Auch hier zeigt sich, daß das Vinylcarben **51** mit einer Aktivierungsbarriere von $34.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bevorzugt gebildet wird. Da **51** jedoch in einer sehr flachen Energiemulde liegt, reagiert es schnell zu **14** zurück. Das Alkin **15** bildet sich nicht aus dem Vinylcarben **51**, da dieser Reaktionsweg um 15 kcal mol^{-1} höher liegt, als der über **39** verlaufende Reaktionsweg.

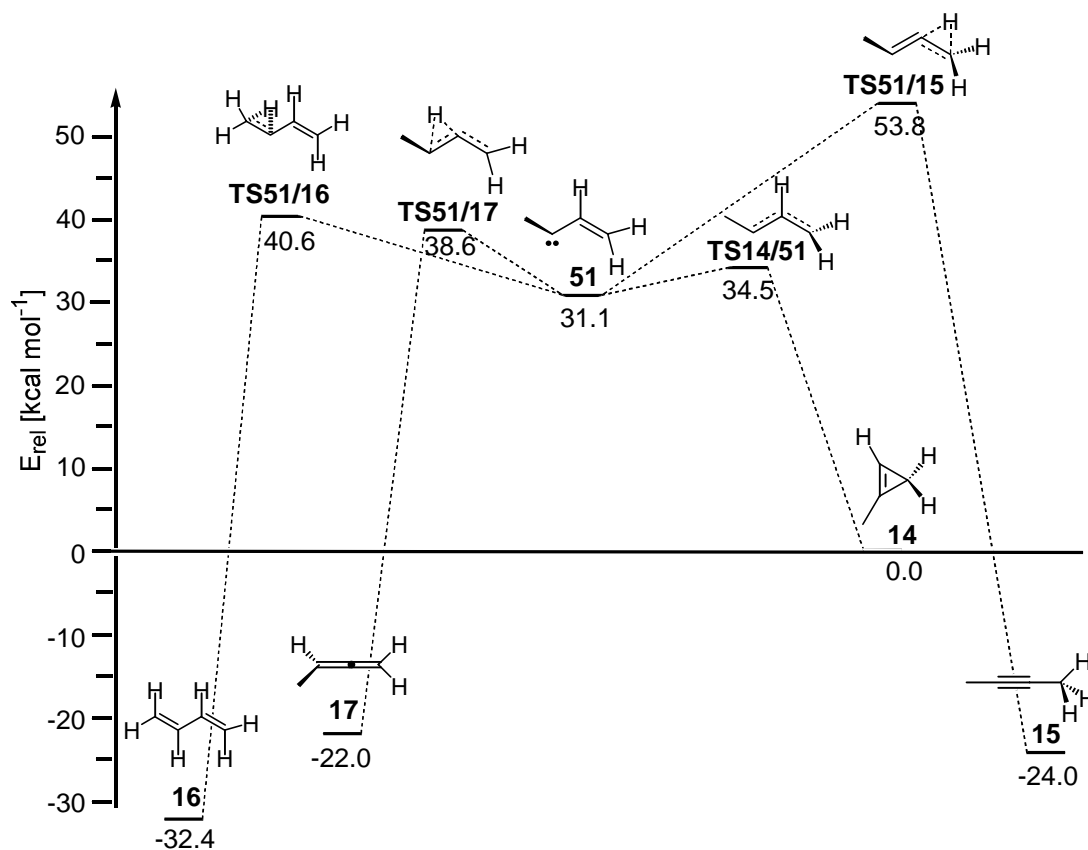


Abbildung 52: C_4H_6 -Energiehyperfläche der Vinylcarben-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Tabelle 17: Berechnete relative Energien (incl. ZPVE bezogen auf Cyclopropen **14**)

Verbindung	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	CCSD(T) [‡] / 6-31G(d)
14	0.0	0.0	0.0
TS14/39	41.0	38.4	42.0
39	28.4	25.9	27.0
TS39/15	39.4	36.9	40.0
15	-21.7	-24.0	-21.2
TS14/94	74.8	72.8	-
94	31.6	-	-
TS14/51	37.8	34.5	40.5
51	34.9	31.1	37.5
TS51/17	43.8	38.6	50.7
17	-19.9	-22.0	-17.9
TS51/15	59.3	53.8	61.9
TS51/16	45.9	40.6	49.0
16	-29.5	-32.4	-29.4

[‡] Single-Point Rechnung mit einer auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau optimierten Struktur.

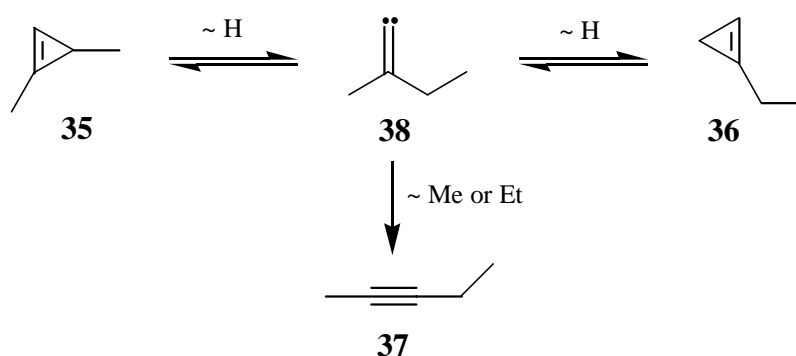
Der Vergleich der berechneten mit den experimentell erhaltenen Werten zeigt auch hier gute Übereinstimmung auf. Dies gilt besonders für die über das Vinyliden **39** verlaufende Alkinbildung.

Tabelle 18: Berechnete und experimentell erhaltene Aktivierungsenergien in kcal mol⁻¹

Reaktion	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	CCSD(T) [‡] / 6-31G(d)	experimentell ^[28]
14→39→15	41.0	38.4	42.0	37.5
14→51→15	59.3	53.8	61.9	(37.5)
14→51→17	43.8	38.6	50.7	43.8
14→51→16	45.9	40.6	49.0	42.2

7.3 Isomerisierungen von 1,3-Dimethylcyclopropen (**35**) und 1-Ethylcyclopropen (**36**) (C₅H₈-Energiehyperfläche)

Die Cyclopropene **35** und **36** bilden beide intermediär Vinyliden **38**, welches dann durch Ethyl- oder Methylwanderung zum Alkin **37** reagiert. Für diesen Fall wurden insbesondere die Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung, und die Alkylgruppenwanderung von **38** zum Alkin **37** untersucht.



Die Rechnungen zeigen, daß das Vinyliden **38** auch hier in einer Energiemulde liegt. Die Aktivierungsenergie **TS36/38** der Vinylidenbildung ausgehend vom 1-Ethylcyclopropen (**36**) ist etwas höher als die der aus dem 1,3-Dimethylcyclopropen (**35**) gebildeten Vinyliden (**TS35/38**). Dies steht direkt mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang.^[26, 27]

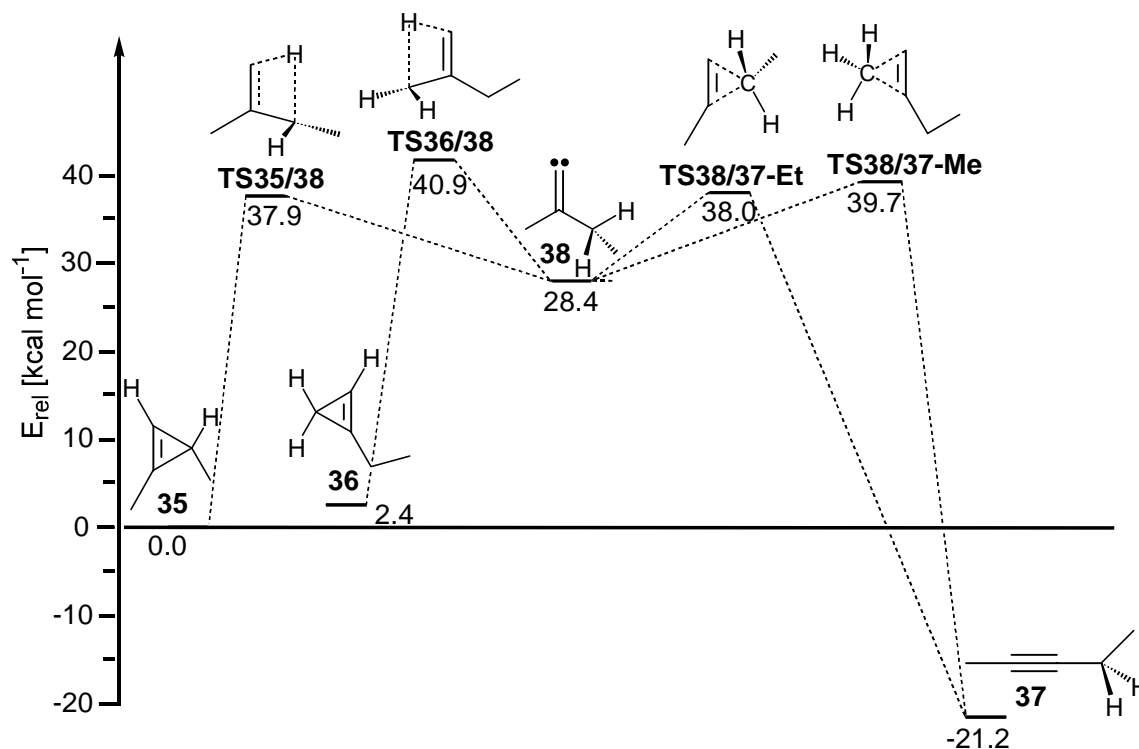
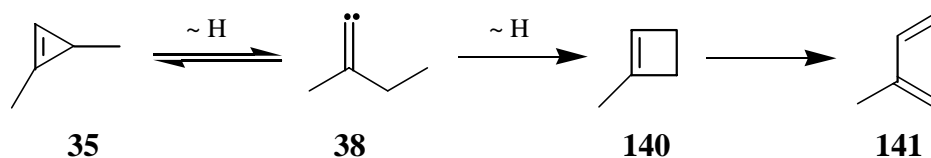


Abbildung 53: C_5H_8 -Energiehyperfläche der Vinyliden-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Die Bildung der Alkine verläuft entweder über eine Methyl- oder Ethylwanderung. Dabei ergeben die Rechnungen für die Vinyliden-Alkin-Umlagerung eine Bevorzugung der Ethylwanderung ($38.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) gegenüber der Methylwanderung ($39.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Zwar ist die Differenz der Energiewerte der beiden Übergangszustände **TS38/37-Et** und **TS38/37-Me** mit $1,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ relativ gering, jedoch wird aus den berechneten Energien die Tendenz zur Bevorzugung der Ethyl- gegenüber der Methylwanderung sehr deutlich. Die bevorzugte Ethylwanderung wurde auch experimentell beobachtet (siehe Kapitel 5.3 auf Seite 55).

Bisher wurden experimentell intramolekulare Insertionsreaktionen von Vinylidenen zu

Cyclopropenen^[25-27] und zu Cyclopenten^[24] beobachtet. Es ist jedoch auch möglich, daß bei größeren Vinylidenverbindungen durch Insertion Cyclobutene entstehen, die meistens aufgrund ihrer thermischen Labilität nur intermediär auftreten,^[61] um dann in stabilen substituierten Diene überzugehen.



Cyclobutene könnten auch aus **38** entstehen, wobei intermediär das 1-Methylcyclobuten (**140**) entsteht, welches sich schnell zum Isopren (**141**) umlagert.^[62] Zwar wurde in der kinetischen Untersuchung von Cyclopropen **35** eine geringe Menge an **141** gefunden, jedoch haben Kontrollexperimente gezeigt, daß die Bildung von **141** oberflächenkatalysiert verläuft.^[27] Um Aufschluß über eine mögliche Bildung von **140** zu erhalten, wurde auch dieser Reaktionsweg berechnet.

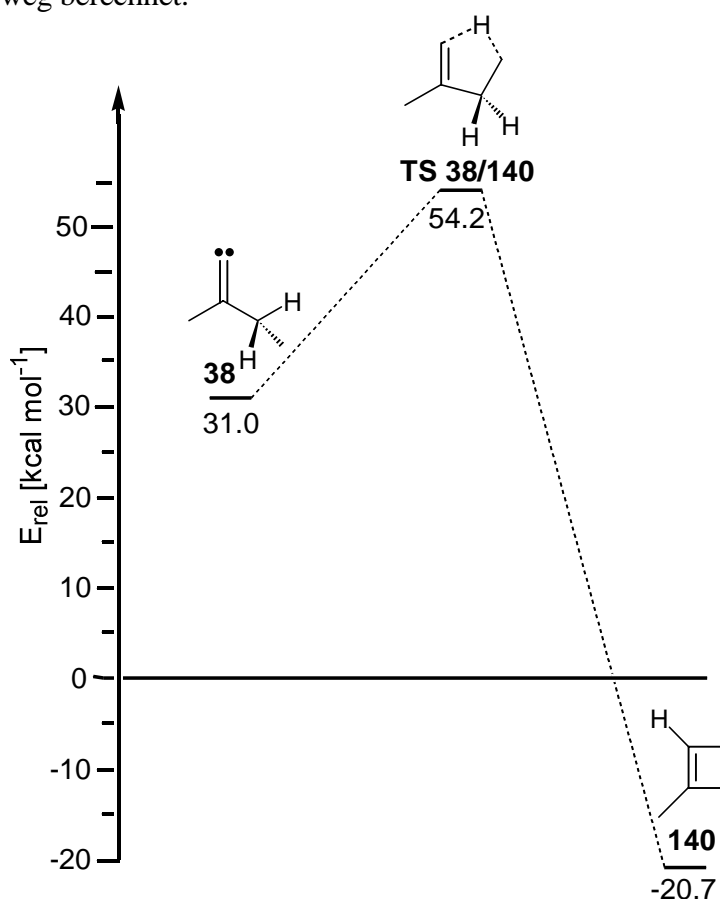
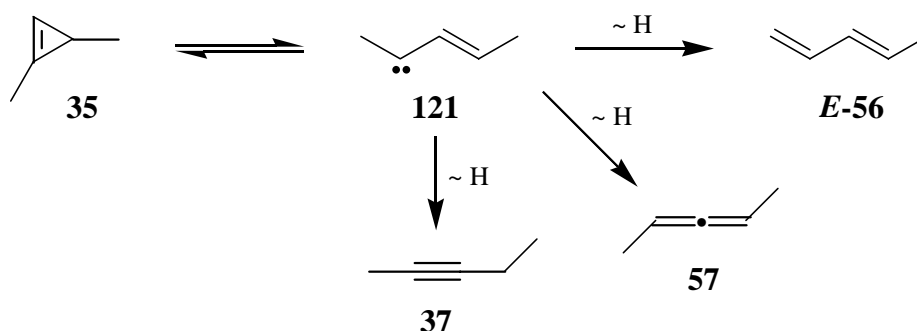


Abbildung 54: C_5H_8 -Energiehyperfläche der Vinyliden-Cyclobuten-Isomerisierung auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau

Die im Vergleich zu konkurrierenden Isomerisierungsreaktionen recht hohe potentielle Energie der Übergangszustandes **TS38/140** zur Bildung des Cyclobutens **140** schließt eine Bildung von **140** unter Cyclopropen-Pyrolysebedingungen aus.

Auch der Verlauf der über das Vinylcarben **121** verlaufenden Isomerisierungen zu den

potentiellen Produkten **37**, **57** und *E*-**56** wurde genauer untersucht.



Dabei zeigte sich auch hier, daß das Alkin **37** nicht über das Vinylcarben **121** gebildet werden kann, da es zum Vergleich des Vinyliden-Reaktionsweges (Abbildung 53 auf Seite 77) ca. 14 kcal mol⁻¹ mehr an Aktivierungsenergie benötigt. Auffällig ist auch die niedrige potentielle Energie des Vinylcarbens **121** von 28 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau).

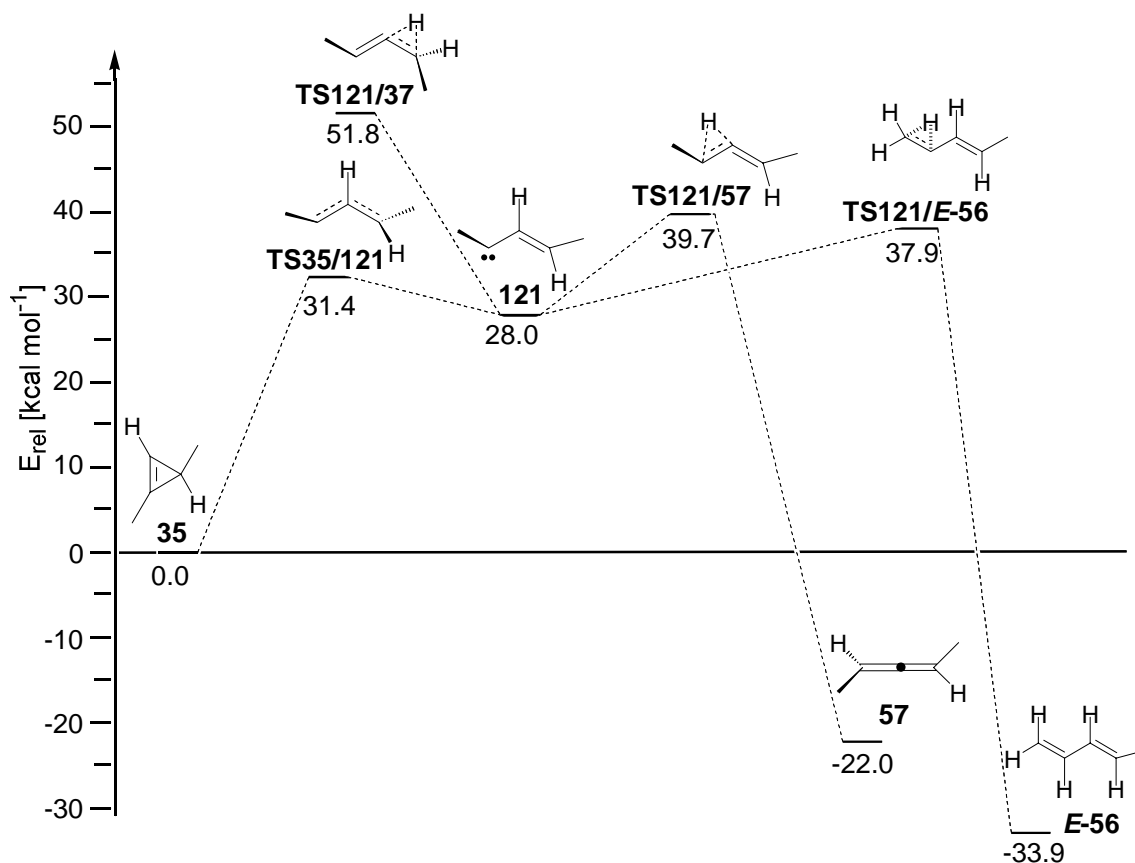
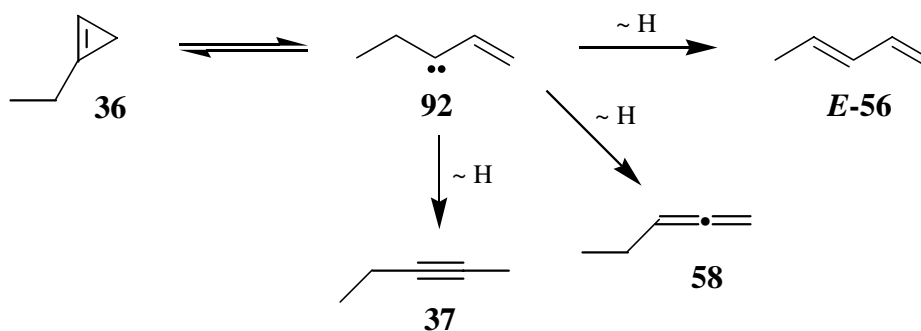


Abbildung 55: C₅H₈-Energiehyperfläche der Vinylcarben-Isomerisierungen von **35** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Entsprechend den Vinylcarben-Isomerisierungen von **35** wurden auch die Reaktionswege zu den Produkten **37**, **58** und *E*-**56** untersucht.



Die potentielle Energie des Vinylcarbens **92** liegt deutlich höher als die des aus **35** entstehenden Vinylcarbens **121**. Daraus läßt sich eine unterschiedliche Produktzusammensetzung der Diene **E-56**, **57** und **58** bei der Pyrolyse von **35** und **36** schließen, was experimentell auch beobachtet wurde.^[26, 27]

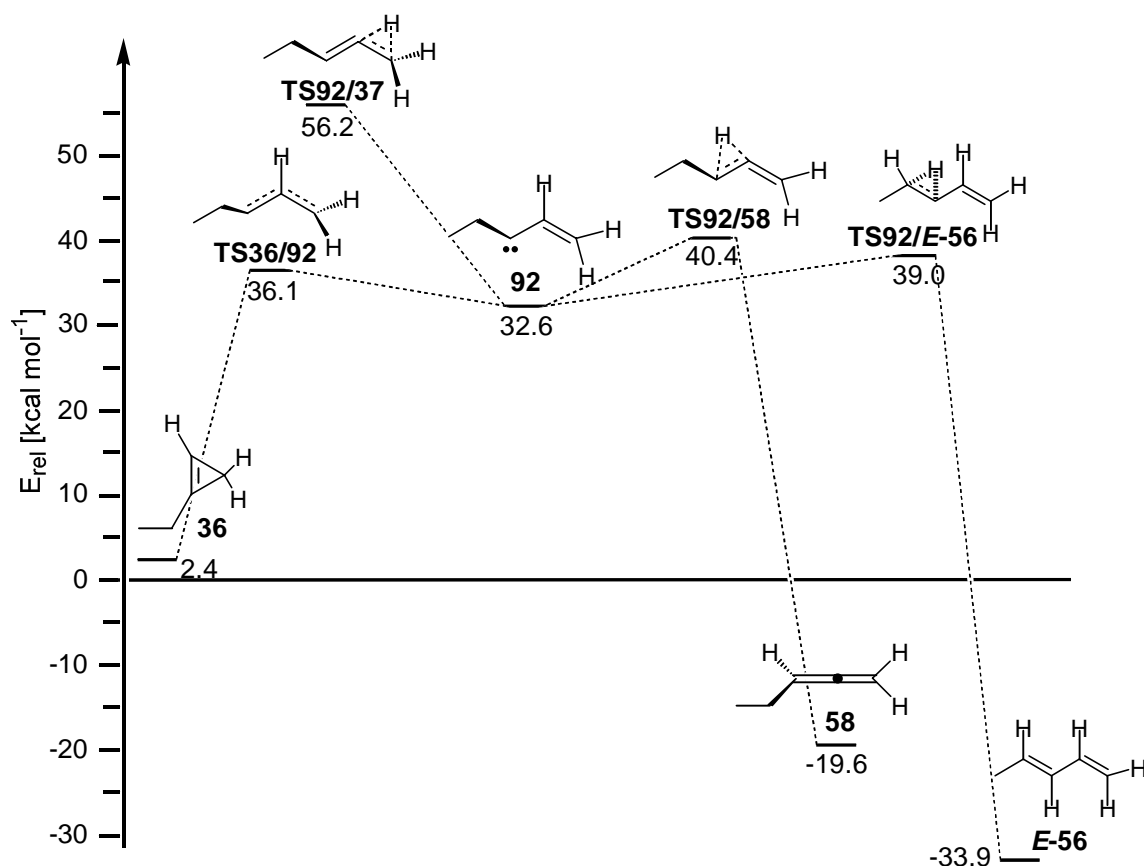


Abbildung 56: C_5H_8 -Energiehyperfläche der Vinylcarben-Isomerisierungen von **36** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Abbildung 57 und Abbildung 58 zeigen IRC Rechnungen der Cyclopropen-Vinylcarben-Isomerisierungen. Dabei zeigt sich deutlich, daß sich das C-3 Atom am Cyclopropenring um 90° drehen muß, um die durch Resonanz stabilisierte Vinylcarbenstruktur zu erreichen.

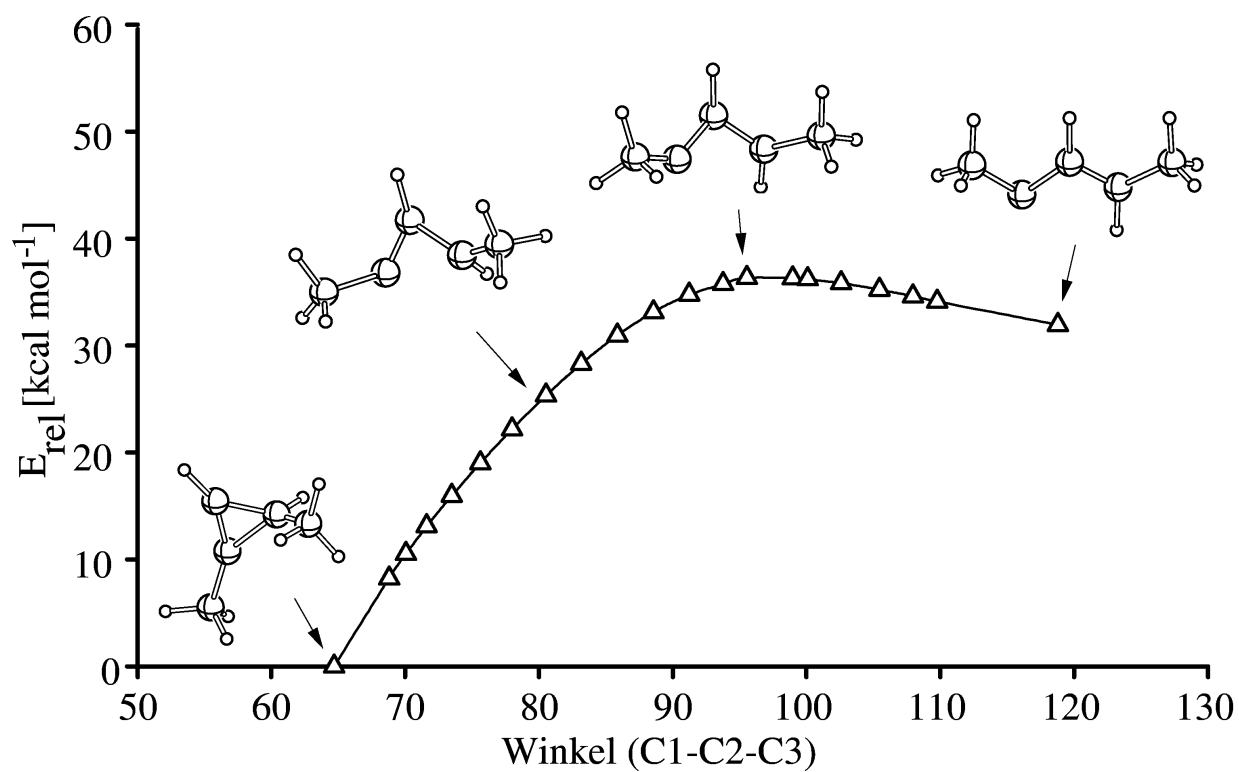


Abbildung 57: IRC-Rechnung der Cyclopropen-Vinylcarben-Isomerisierung von 35

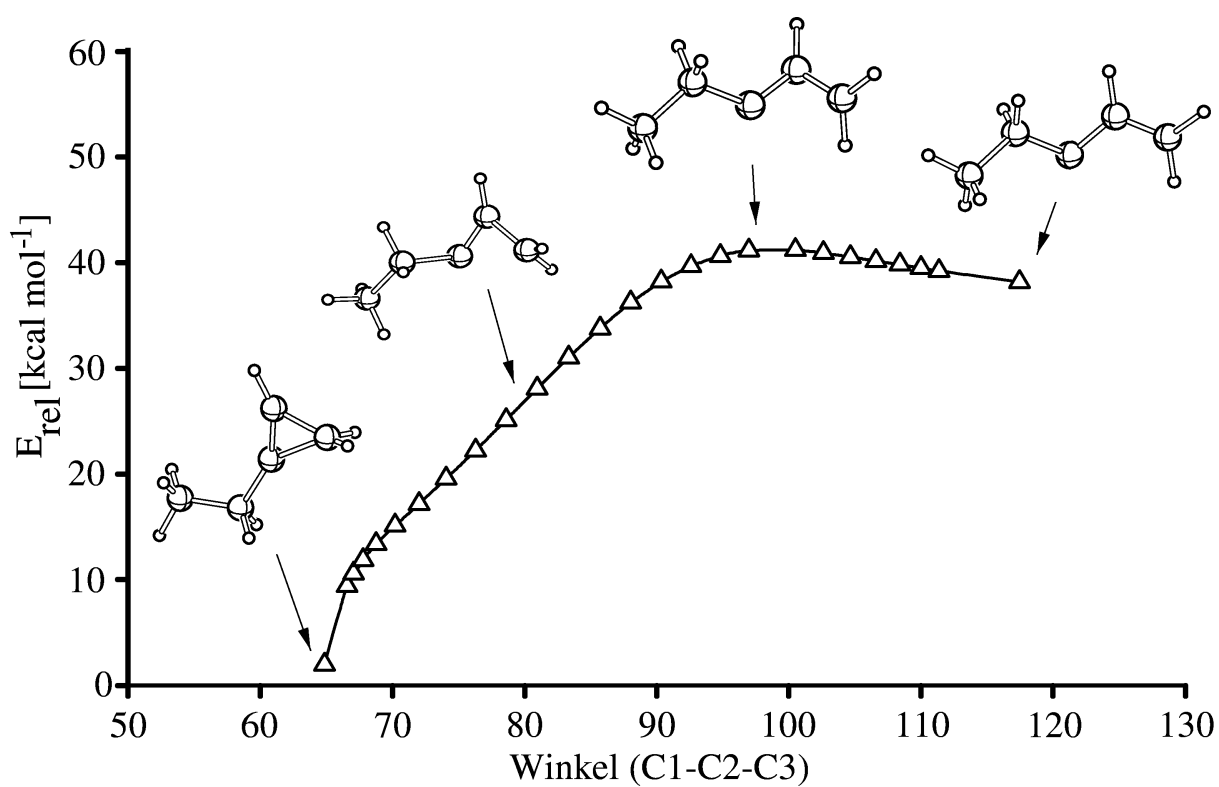


Abbildung 58: IRC-Rechnung der Cyclopropen-Vinylcarben- Isomerisierung von 36

Tabelle 19: Berechnete relative Energien (incl. ZPVE bezogen auf Cyclopropen **35**)

Verbindung	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	CCSD(T) [‡] / 6-31G(d)
35	0.0	0.0	0.0
TS35/38	40.5	37.9	41.4
38	31.0	28.4	29.1
TS36/38	43.5	40.9	44.5
36	2.4	2.4	2.5
TS38/37-Me	42.2	39.7	42.9
TS38/37-Et	40.5	38.0	41.1
37	-18.9	-21.2	-18.2
TS38/140	54.2	-	-
140	-20.7	-	-
TS35/121	34.6	31.4	38.3
121	30.3	26.5	34.6
TS121/57	44.5	39.7	47.1
57	-20.1	-22.0	-17.4
TS121/37	56.9	51.8	61.2
TS121/ E-56	43.0	37.9	47.4
E-56	-31.2	-33.9	-30.2
TS36/92	39.6	36.1	42.4
92	36.7	32.6	39.6
TS92/58	45.7	40.4	52.6
58	-17.4	-19.6	-15.3
TS92/37	61.7	56.2	64.6
TS92/ E-56	44.9	39.0	48.9

[‡] Single-Point Rechnung mit einer auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau optimierten Struktur.

Aus Tabelle 20 geht hervor, daß die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten vor allem bei den am Vinyliden **38** beteiligten Isomerisierungen sehr gut ist. Bei den DFT-Hybrid-Methoden erkennt man auch hier eine starke Abweichung bei den Berechnungen von kumulenen Strukturen, wobei die berechneten Energien zu niedrig liegen. Dieses Problem ist bei den DFT-Methoden jedoch bekannt.^[63]

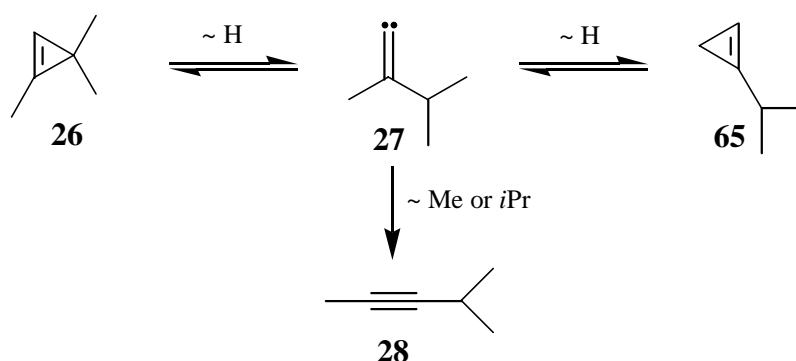
Tabelle 20: Berechnete und experimentell erhaltene Aktivierungsenergien in kcal mol⁻¹

Reaktion	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	CCSD(T) [‡] / 6-31G(d)	experimentell ^[27]
35→38	40.5	37.9	41.4	38.6
36→38	41.1	38.5	42.0	37.9
35→38→36	43.5	40.9	44.5	39.7
35→38→37	40.5	38.0	41.4	38.8
35→121→37	56.9	51.8	61.2	(38.8)
35→121→57	44.5	39.7	47.1	44.3
35→121→E-56	43.0	37.9	47.4	41.2
36→38→35	41.1	38.5	42.0	37.5
36→38→37	41.1	38.5	42.0	38.1
36→92→37	59.3	53.7	62.1	(38.1)
36→92→58	43.3	38.0	50.1	44.4
36→92→E-56	42.5	36.6	46.4	38.9

[‡] Single-Point Rechnung mit einer auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau optimierten Struktur.

7.4 Isomerisierungen von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**) und 1-Isopropylcyclopropen (**65**) (C₆H₁₀-Energiehyperfläche)

Ähnlich der C₅H₈-Hyperfläche wurden die über das Vinyliden **27** verlaufende Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung und die Isopropyl- sowie die Methyl-Umlagerung zum Alkin **28** untersucht.



Auch hier zeigen die Rechnungen, daß das Vinyliden **27** sich in einer Energiemulde befindet. Allerdings ist die relative Stabilität von **27** mit ca. 7 kcal mol⁻¹ etwas geringer als bei den Vinylidenen **19**, **39** und **38**.

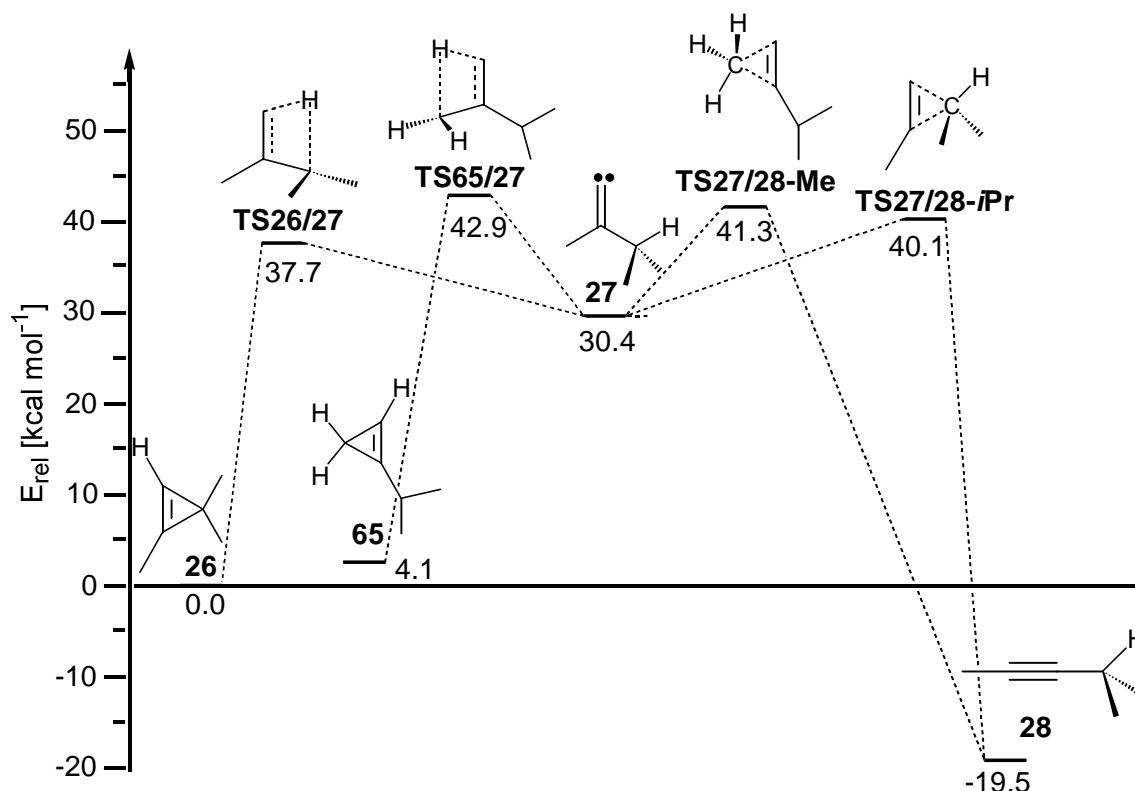
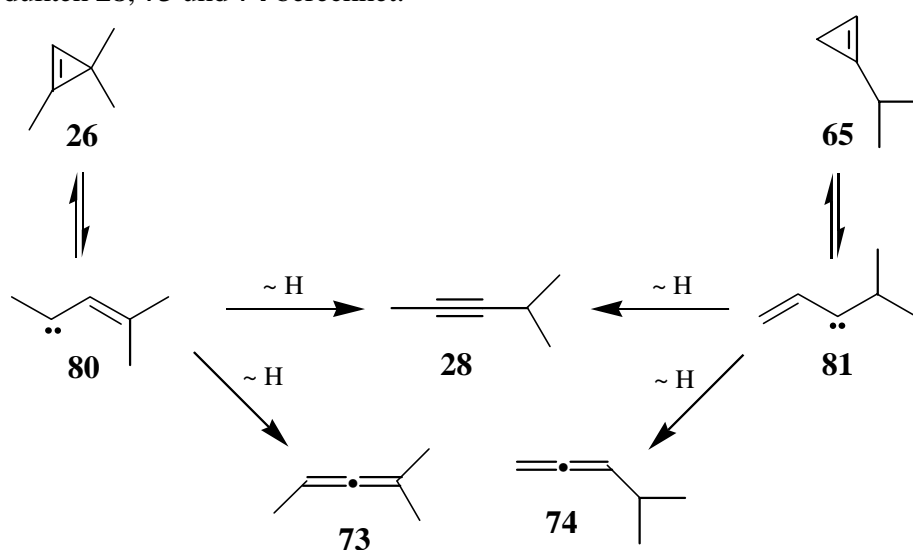


Abbildung 59: C₆H₁₀-Energiehyperfläche der Vinyliden-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Die Berechnungen bestätigen im Ganzen die experimentellen Befunde im Bezug auf die hohe Tendenz zur Cyclopropan-Cyclopropan-Bildung von **26** aus **65**, sowie die leicht bevorzugte Isopropylwanderung im Vergleich zur Methylwanderung zu **28**.

Desweiteren wurden die Isomerisierungsreaktionen über das Vinylcarben **80** aus Cyclopropan **26** sowie über das Vinylcarben **81** aus Cyclopropan **65** zu den Allen- und Alkinprodukten **28**, **73** und **74** berechnet.



Wie in den vorangegangenen Berechnungen zeigt sich, daß die Bildung von **28** über die Vinylcarbene **80** und **81** eine relativ hohe Energie erfordert, so daß dieser Reaktionspfad ausgeschlossen werden kann.

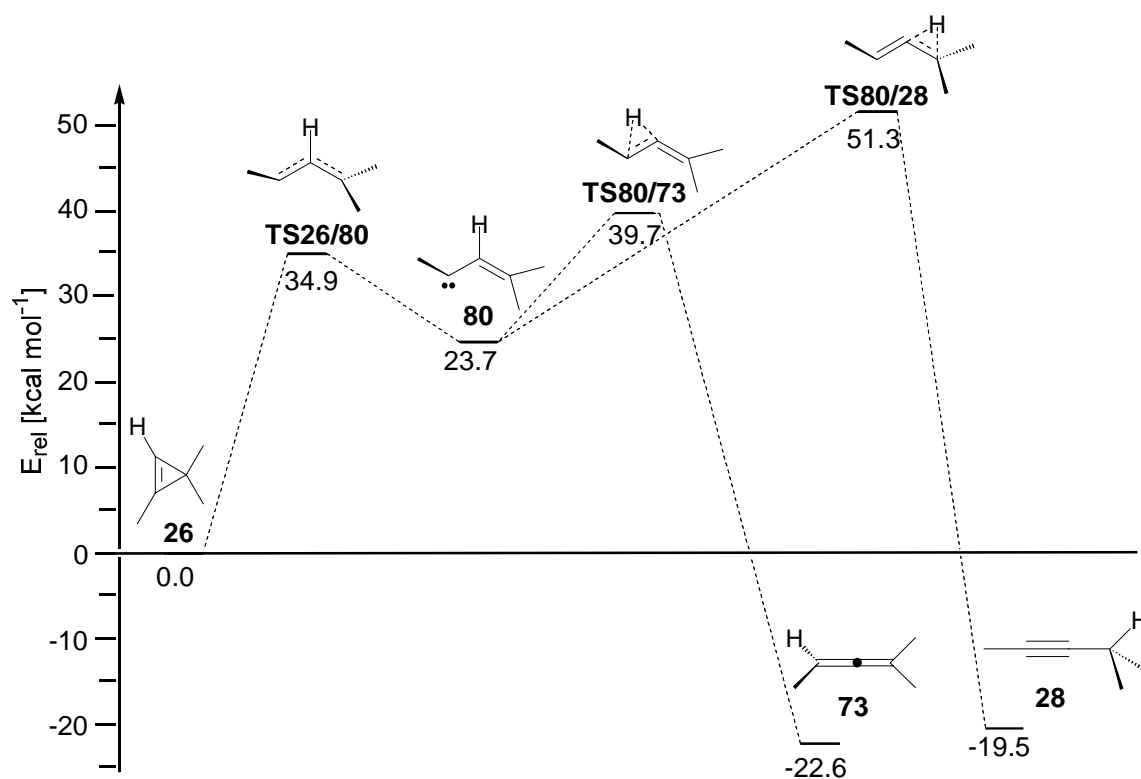


Abbildung 60: C_6H_{10} -Energiehyperfläche der Vinylcarben-Isomerisierungen von 26 auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

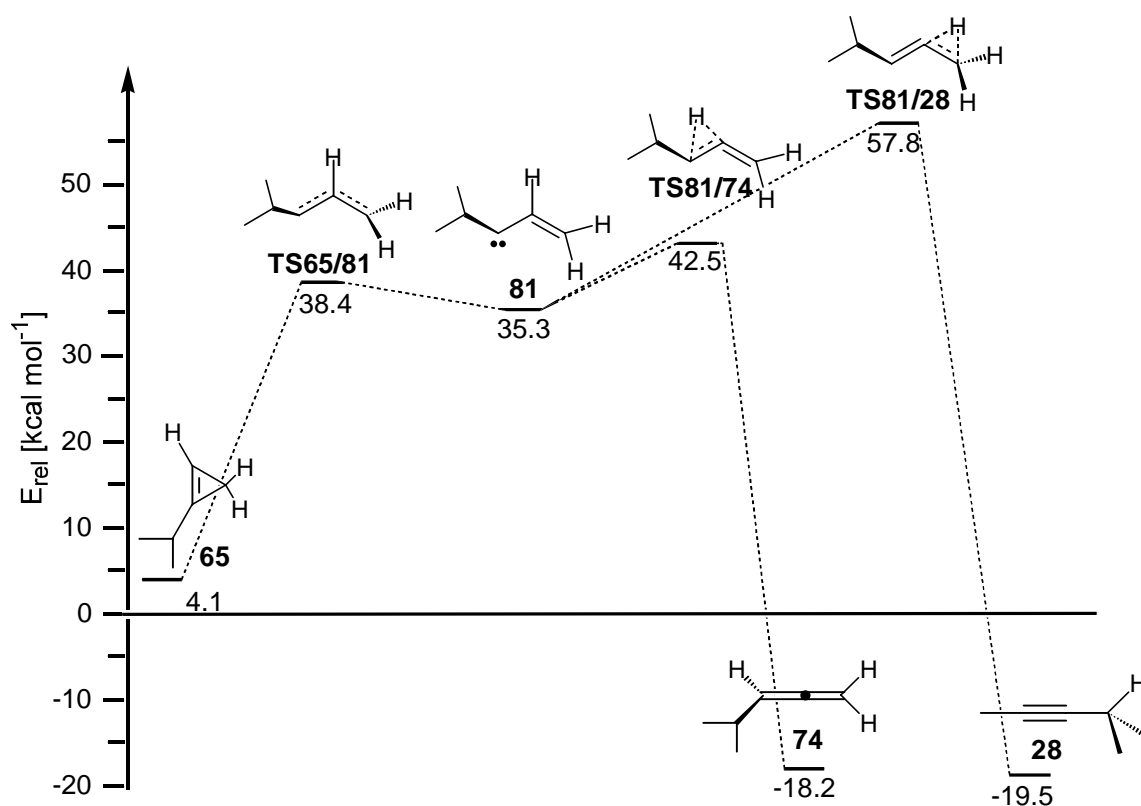


Abbildung 61: C_6H_{10} -Energiehyperfläche der Vinylcarben-Isomerisierungen von 65 auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Tabelle 21: Berechnete relative Energien (incl. ZPVE bezogen auf Cyclopropen **26**)

Verbindung	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	CCSD(T) [‡] / 6-31G(d)
26	0.0	0.0	0.0
TS26/27	40.3	37.7	41.1
27	32.9	30.4	31.3
TS65/27	45.6	42.9	46.4
65	4.2	4.1	4.2
TS27/28-Me	43.9	41.3	44.4
TS27/28-iPr	42.4	40.1	42.4
28	-17.2	-19.5	-16.4
TS26/80	34.7	34.9	42.1
80	26.8	23.7	37.3
TS80/73	44.0	39.7	56.6
73	-21.0	-22.6	-17.3
TS80/28	56.3	51.3	74.0
TS65/81	41.6	38.4	50.6
81	39.1	35.3	46.4
TS81/74	47.5	42.5	54.1
74	-15.9	-18.2	-13.7
TS81/28	63.2	57.8	66.0

[‡] Single-Point Rechnung mit einer auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau optimierten Struktur.

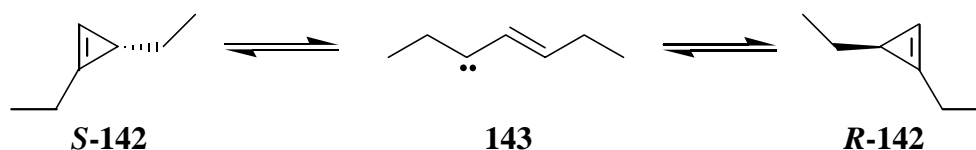
Beim Vergleich der experimentellen mit den berechneten Werten zeigt sich wiederum eine gute Übereinstimmung der Vinyliden-Isomerisierungen. Jedoch weisen die Strukturen zur Bildung der Allene bei der DFT-Hybrid-Methode eine starke Abweichung von den experimentellen Werten auf. Die Übergangszustände zur Bildung von Allenen waren im allgemeinen schwer auffindbar. Ähnliche mit der B3LYP-Methode erhaltene Befunde in der Literatur^[64] legen nahe, daß die DFT-Hybrid-Methoden Allen-haltige Strukturen nicht richtig berechnen.

Tabelle 22: Berechnete und experimentell erhaltene Aktivierungsenergien in kcal mol⁻¹

Reaktion	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	CCSD(T) [‡] / 6-31G(d)	experimentell
26→27	40.3	37.7	41.1	39.2
65→27	41.3	38.8	42.2	38.4
26→27→65	45.6	42.9	46.4	40.9
26→27→28	42.4	40.1	42.4	40.5
26→80→28	56.3	51.3	74.0	(40.5)
26→80→73	44.0	39.7	56.6	39.0
65→27→26	41.3	38.8	42.2	37.6
65→27→28	41.3	38.8	42.2	39.7
65→81→28	59.0	53.6	61.8	(39.7)
65→81→74	43.2	38.4	49.9	46.5

[‡] Single-Point Rechnung mit einer auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau optimierten Struktur.

Die zur Bildung der Vinylcarbene geringe erforderliche Aktivierungsenergie erklärt auch die von *Bergman et al.*^[21] beobachtete Racemisierung von 1,3-Diethylcyclopropen (**142**).



Dabei wurde durch kinetische Experimente eine Aktivierungsenergie von 32.6 kcal mol⁻¹ ermittelt^[21] und die Racemisierung von **142** auf die Bildung des Vinylcarbens **143** zurückgeführt. Die in den Berechnungen ermittelten Energien für die Bildung der Vinylcarbene von ca. 33 - 38 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau) liegen recht nahe an diesem experimentellen Wert.

7.5 Zur Struktur von Vinylidenen

Aus den Geometrieoptimierungen konnten die Strukturen einschließlich der Bindungslängen und -Winkel erhalten werden. Dabei zeigte sich, daß die berechneten Strukturen von stabilen Verbindungen sehr gut mit den durch Röntgenstrukturanalyse oder Gasphasen-elektronenbeugungsuntersuchungen experimentell erhaltenen Strukturen übereinstimmen. Die Bestimmung der Strukturen mit Hilfe quantenmechanischen Methoden von nicht experimentell zugänglichen Verbindungen ist daher sinnvoll und aufschlußreich. In Abbildung 62 sind die berechneten Strukturen der Vinylidene dargestellt. Dabei ist die Vinylidendoppelbindung mit 1.29 - 1.30 Å recht kurz und liegt zwischen der typischen Bindungslänge von Doppelbindungen (1.34 Å) und Dreifachbindungen (1.20 Å). Die Bindungen an der Vinylidendoppelbindung werden aufgrund des Abstandes zum

Carbenzentrum nicht in ihrer Länge beeinflusst. Allenfalls wird der Bindungswinkel durch unterschiedliche Substituenten an der Doppelbindung leicht verändert.

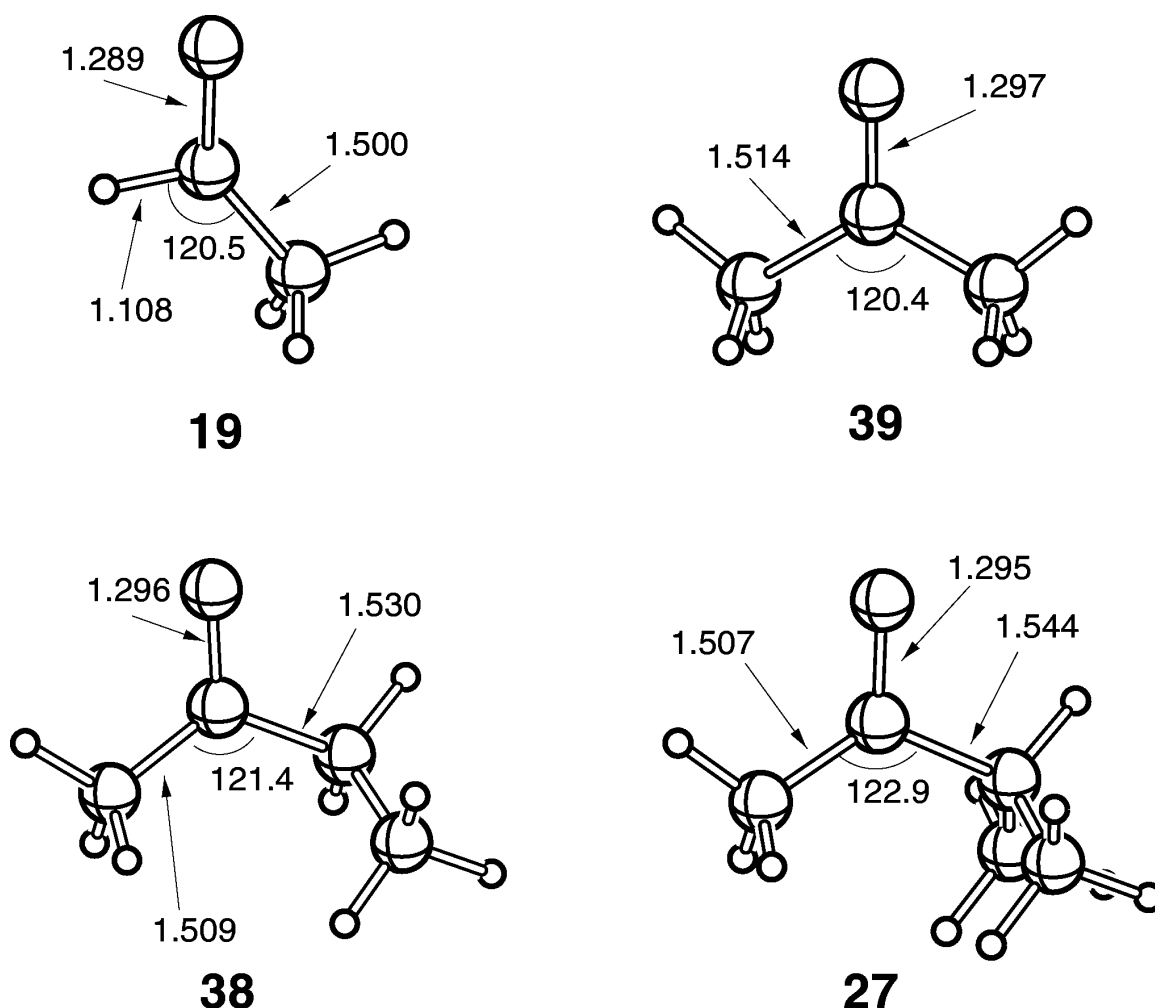


Abbildung 62: Berechnete Geometrien der untersuchten Vinylidene **19**, **39**, **38** und **27** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Sämtliche Geometrien der berechneten Verbindungen und Übergangszustände finden sich im Anhang auf den Seiten 166 - 183.

7.6 Vergleich der berechneten und experimentell erhaltenen Aktivierungsenergien

Aus diesen Berechnungen ist es nun möglich, einen Vergleich der unterschiedlichen Rechenmethoden und Basissätze mit den experimentell erhaltenen Aktivierungsenergien der Reaktionen durchzuführen. Dieser Vergleich läßt die Bestimmung der Güte der Rechenmethoden auf eine bestimmte Reaktion zu. Daraus läßt sich auch die Qualität der Rechnungen bei ähnliche Reaktionen abschätzen.

Tabelle 23: Differenz der berechneten und experimentellen Aktivierungsenergien:
Güte der Rechnungen auf unterschiedlichen Niveaus in kcal mol⁻¹

Reaktion	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(2d,p)	CCSD(T) [‡] / 6-31G(d)
Cyclopropen->Vinyliden	2.4	-0.1	3.5
Cyclopropen->Cyclopropen	3.9	1.3	4.9
Cyclopropen->Alkin	2.5	0.1	3.1
Cyclopropen->Dien	3.2	-2.2	6.8
Cyclopropen->Allen	0.0	-4.7	6.8

[‡] Single-Point Rechnung mit einer auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau optimierten Struktur.

Die durchschnittlichen in Tabelle 23 gezeigten Differenzwerte eignen sich auch als empirische Faktoren zur Bestimmung der Energien von Strukturen, die experimentell nicht zugänglich sind. Abbildung 63 zeigt graphisch die Abweichung der verwendeten Methoden im Bezug auf die Aktivierungsenergien der verschiedenen Reaktionstypen im Vergleich zu den experimentellen Werten. [26-28, 48]

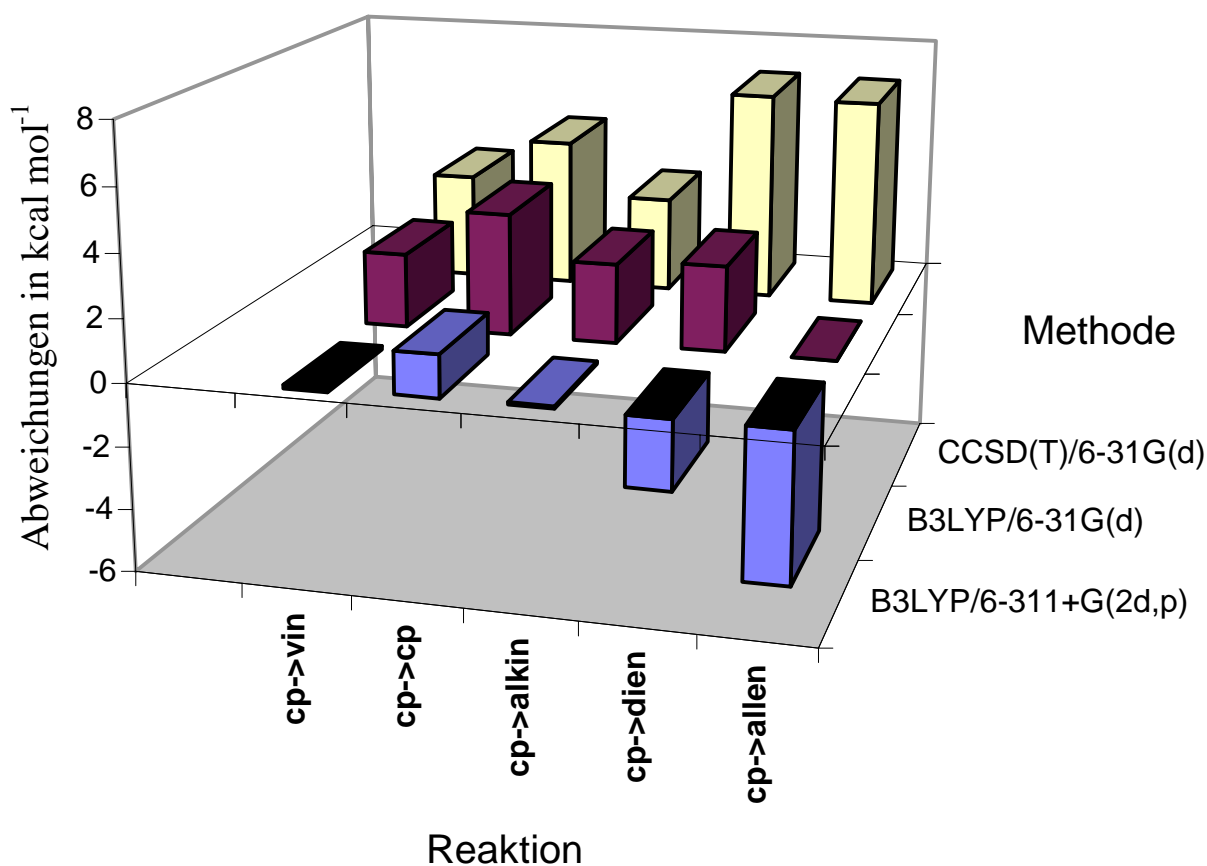


Abbildung 63: Güte der verwendeten Methoden

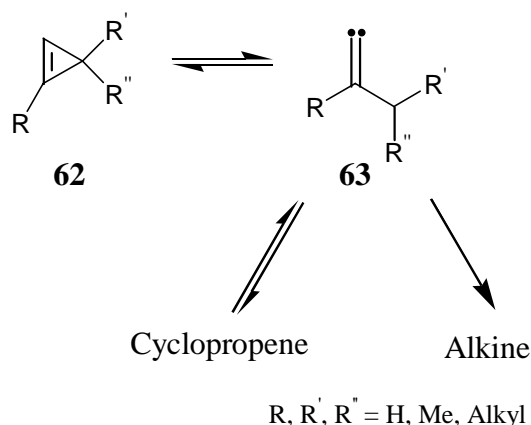
Aus Abbildung 63 geht hervor, daß die DFT-Hybrid-Methode für Vinyliden-Isomerisierungen die besten Ergebnisse liefert. Dies scheint überraschend, benötigen die DFT-Methoden doch weit weniger Rechenkapazitäten und Rechenzeit als Coupled-Cluster Methoden. Sie stellen also einen wirklichen Vorteil gegenüber *ab initio*-Methoden dar.

Deutliche Abweichungen liegen jedoch bei den Berechnungen der Cyclopropen-Allen-Isomerisierung vor. Anscheinend können sowohl die *ab initio*-Methoden als auch die DFT-Methoden diese Struktur nicht so gut beschreiben. Für die DFT-Methoden ist dies bekannt.^[63-65]

Die Differenz der berechneten und experimentell erhaltenen Aktivierungsenergien der für die Vinyliden-Isomerisierungen bestimmenden Cyclopropen-Vinyliden- sowie der Cyclopropen-Alkin-Isomerisierungen liegen bei den B3LYP/6-311+G(2d,p)-Rechnungen recht niedrig, bei $\pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Berücksichtigt man die experimentellen Fehlerwerte der Aktivierungsenergien von diesen Isomerisierungsreaktionen, der geringer als $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegt, so sollten die berechneten Werte für die relative Stabilität der Vinylidene mit einem Fehler von maximal $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ behaftet sein.

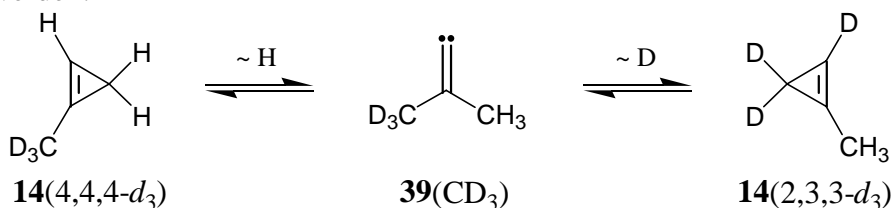
8. Zusammenfassung

Hochreaktive Vinylidene lassen sich mechanistisch untersuchen, wenn sie schonend erzeugt werden. Eine entsprechende Methode wird in dieser Arbeit vorgestellt. Sie besteht darin, daß Vinylidene durch Cyclopropen-Thermolysen bei Temperaturen über 180°C hergestellt werden. Das Vinyliden unterscheidet sich aufgrund des durch die Doppelbindung hervorgerufenen elektrophilen Carbenzentrums vom reaktiven Verhalten her deutlich von den gesättigten Carbenen.

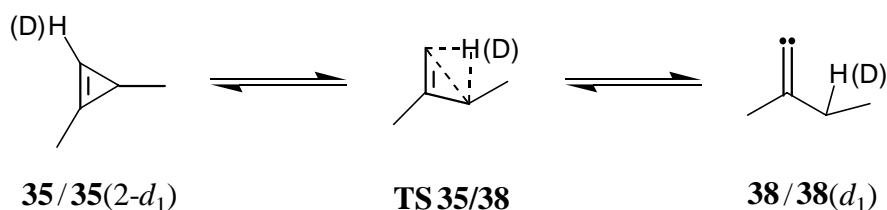


Die hier beschriebenen mechanistischen Untersuchungen reichen von Markierungsexperimenten über kinetische Untersuchungen von Vinyliden-Isomerisierungen bis hin zur Bestimmung der relativen Stabilität dieser reaktiven Spezies mittels quantenmechanischen Berechnungen.

Durch den partiellen Austausch von Wasserstoff durch Deuterium an den Cyclopropenen **14**(4,4,4- d_3) und **14**(2,3,3- d_3) konnte sowohl die Reversibilität der Vinylidenbildung gezeigt werden, als auch die im Mechanismus vorgeschlagenen Wasserstoffwanderung bestätigt werden.

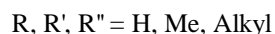
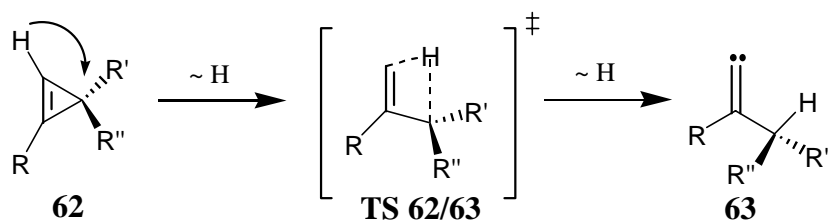


Durch ein weiteres Isotopenexperiment konnte der kinetische Isotopeneffekt $f = k_H/k_D = 1.31$ der Cyclopropen-Vinyliden-Isomerisierung bestimmt werden, und daraus eine Aussage über den Übergangszustand der Vinylidenbildung gemacht werden. Demnach ist die Wasserstoffwanderung an der Bildung des Vinylidens beteiligt.



Weitere mechanistische Untersuchungen konzentrierten sich auf Substituenteneffekte, die sowohl die Bildung als auch die Isomerisierung der Vinylidene beeinflussen.

Die thermische Bildung der Vinylidene hängt nur wenig von der Anzahl und Art der Cyclopropensubstituenten ab. Aufgrund von sterischen Effekten wird die Bildung von Vinylidenen aus 1,3,3-trisubstituierten Cyclopropenen ein wenig eingeschränkt. Bei einfach-substituierten Cyclopropenen erfolgt sie 50 % schneller, bei 1,3-disubstituierten Cyclopropenen erfolgt die Vinylidenbildung fast doppelt so schnell.

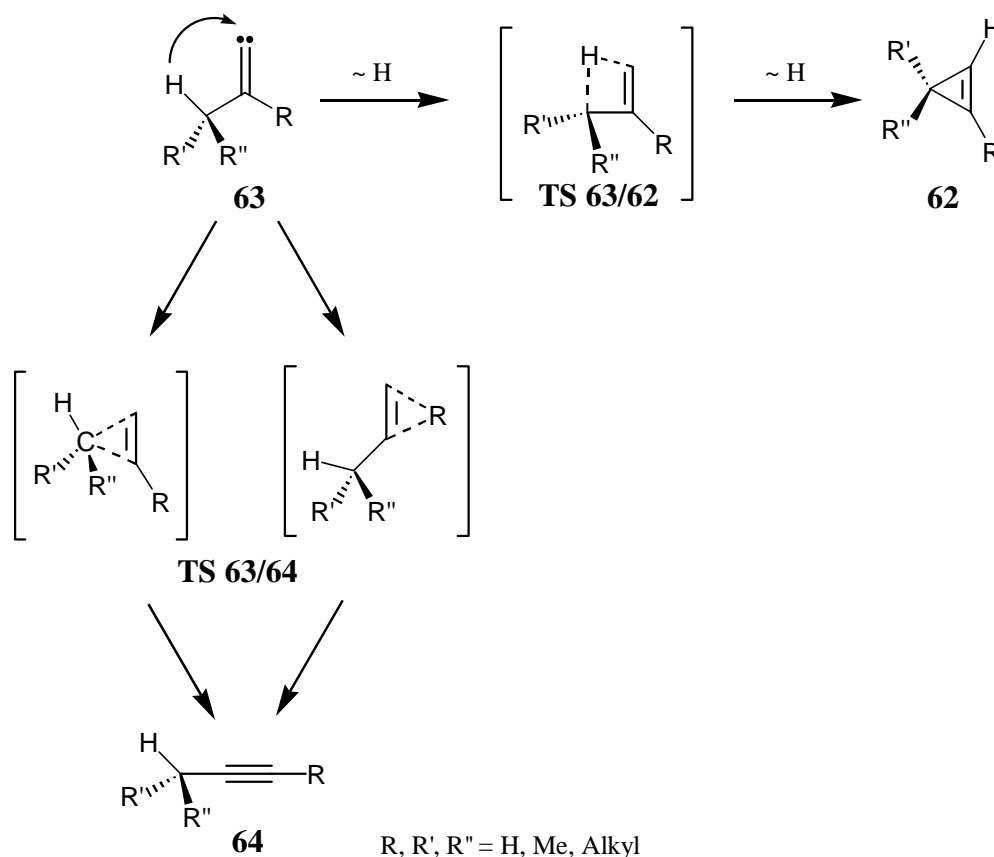


Die zugrundeliegende Reaktivitätsfolge zur Vinylidenbildung lautet:

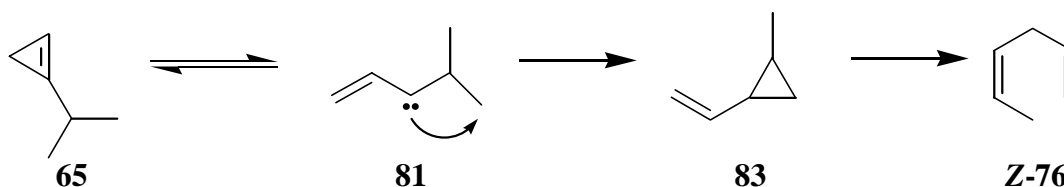
1,3-disubstituiertes Cyclopropen > 1-substituiertes Cyclopropen > 1,3,3-trisubstituiertes Cyclopropen (1.8 : 1.5 : 1.0).

Sekundäre Substitutionseffekte spielen bei der Vinylidenbildung kaum eine Rolle.

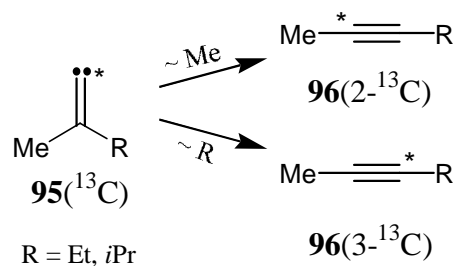
Die Isomerisierungsgeschwindigkeiten der Vinylidene konnten mit den untersuchten kinetischen System nur relativ zueinander ermittelt werden. Dabei wurde festgestellt, daß das hochgespannte isomere Cyclopropen im Vergleich zum Alkin zum Teil bevorzugt gebildet wird. Dies kann exemplarisch anhand der Pyrolyse von Cyclopropen **65** beobachtet werden, wobei das isomere Cyclopropen **26** schneller als das isomere Alkin **28** gebildet wird.



Zusätzlich wurde bei der Pyrolyse von **65** ein für Cyclopropen-Isomerisierungen ungewöhnliches Produkt, das 1,4-Dien **Z-76** gefunden, welches sich vermutlich durch intramolekulare Carbeninsertion bildet.



In einem ^{13}C -Markierungsexperiment konnten die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkylgruppen in der Vinyliden-Alkin-Umlagerung bestimmt werden. Durch Verwendung von ^{13}C -markierten Cyclopropenen, die durch thermische Isomerisierungen beide ^{13}C -markierte 1-Methyl-Vinylidene **38** und **27** intermediär bilden, konnten die Wanderung der Ethyl- und Isopropylgruppe relativ zur Methylgruppe bestimmt werden.

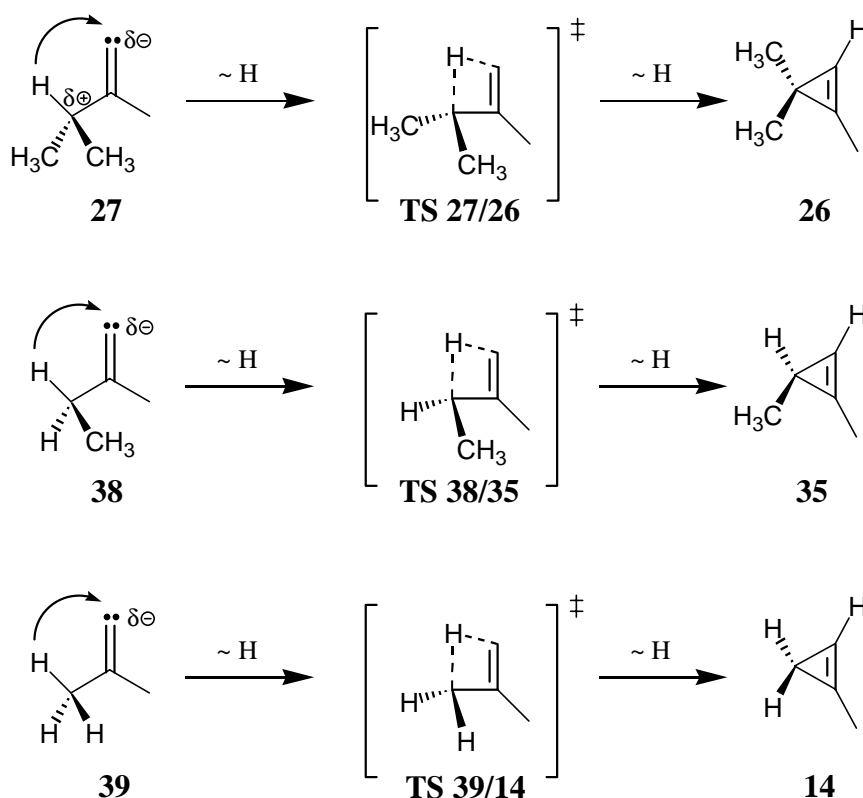


Die Wanderungsreihenfolge in der Vinyliden-Alkin-Umlagerung ist:

Ethyl > Isopropyl > Methyl (3.0 : 1.4 : 1.0) und ähnelt der Wanderungstendenz der isoelektrischen Isonitril-Nitril-Umlagerung (Ethyl > Methyl > Isopropyl > *tert*-Butyl).^[53]

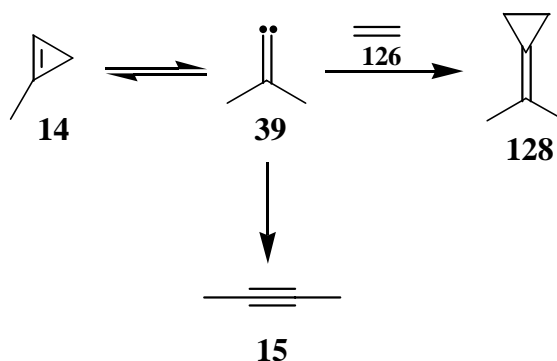
Unter der Annahme, daß sekundäre Substitutionseffekte gering sind, könnte die relativen Isomerisierungsgeschwindigkeiten der Vinylidene durch Einsetzen der Alkylwanderungsgeschwindigkeit relativ zur Methylwanderung direkt miteinander verglichen werden. Daraus wurde die Reaktivitätsfolge zur Cyclopropenbildung ausgehend von den Vinylidenen aufgestellt:

1,3,3-trisubstituierte Cyclopropen > 1,3-disubstituiertes Cyclopropen > 1-substituiertes Cyclopropen (4.6 : 2.7 : 0.3, bezogen auf die relativ langsame Methylwanderung zur Alkinbildung).



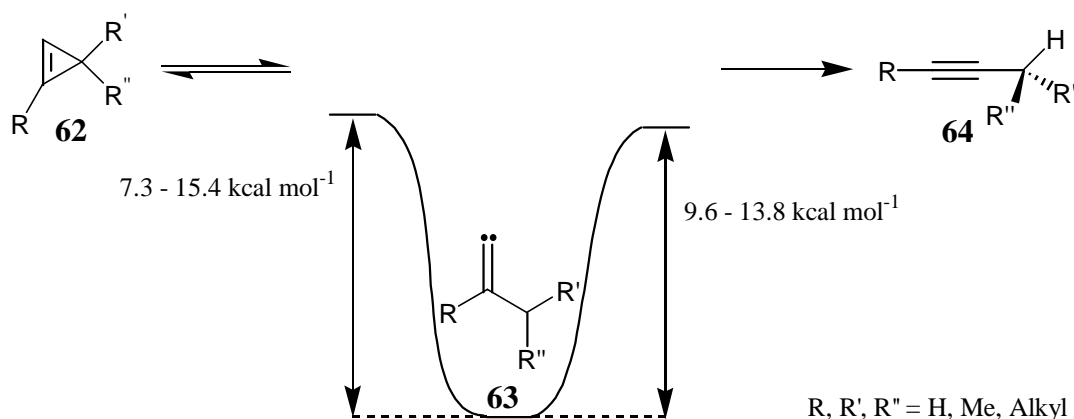
Es ist offenkundig, daß die Alkinbildung nur im Fall der Ethylwanderung bevorzugt wird, ansonsten jedoch langsamer als die Bildung der Cyclopropene ist. Daher ist die Alkinbildung von der Bildung isomerer Cyclopropene abhängig. Die Entstehung von isomeren trisubstituierten Cyclopropenen verringert die Bildungsneigung von Alkinen, da diese Cyclopropene wiederum isomerisieren und neue Reaktionswege eröffnen, die in der Regel nicht nur zu Alkinprodukten führen. Die Bildung von isomeren einfach-substituierten Cyclopropenen erhöht dagegen die Alkinbildung insgesamt.

In einem weiteren Experiment wurde versucht, das Vinyliden direkt abzufangen. Dabei konnte eindeutig bei Erzeugung von Vinyliden **39** das Abfangprodukt **128** nachgewiesen werden.

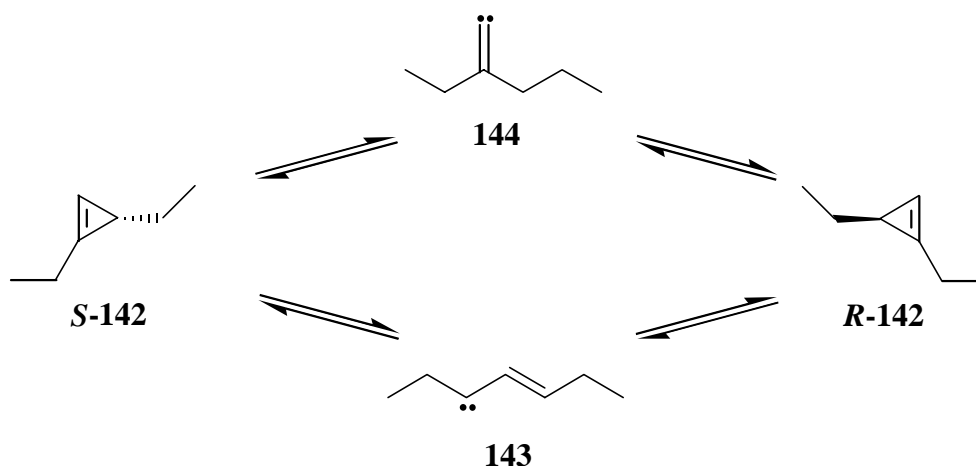


Aus *ab initio*- und DFT-Berechnungen konnten die relativen Energien und Aktivierungsbarrieren der Vinylidene bestimmt werden, wobei die Güte der Rechnungen durch Vergleich mit den experimentell erhaltenen Aktivierungsenergien der Vinylidenbildung bestimmt wurden.

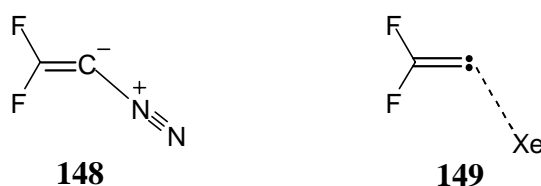
Die Singulett-Vinylidene liegen in einer Energiemulde, die zwischen 7.3 und 15.4 kcal mol⁻¹ tief liegt. Die Aktivierungsbarriere zur Bildung von Cyclopropenen beträgt 7.3 bis 15.4 kcal mol⁻¹. Die Bildung der Alkine erfordert eine Aktivierungsbarriere von 9.6 bis 13.8 kcal mol⁻¹.



Es wurde eine relative geringe Aktivierungsenergie zur Bildung der intermediären Vinylcarbene gefunden, die im Bereich von 33 - 38 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau) liegt. Die von *Bergman et al.* beobachtete hohe Racemisierungsgeschwindigkeit von optisch aktivem 1,3-Diethylcyclopropan **142** mit einer Aktivierungsenergie von 32.6 kcal mol⁻¹ kann sehr gut damit erklärt werden.^[21] Jedoch kann daraus nicht festgestellt werden, daß die Racemisierung von Cyclopropenen ausschließlich über die Bildung von intermediär gebildeten Vinylcarbenen erfolgt. Sinnvoll wären dazu kinetische Untersuchungen von optisch aktiven Cyclopropenen, deren Vinylidenbildungsgeschwindigkeiten bekannt sind, um den Beitrag der Vinylidenbildung zur Racemisierung bestimmen zu können.

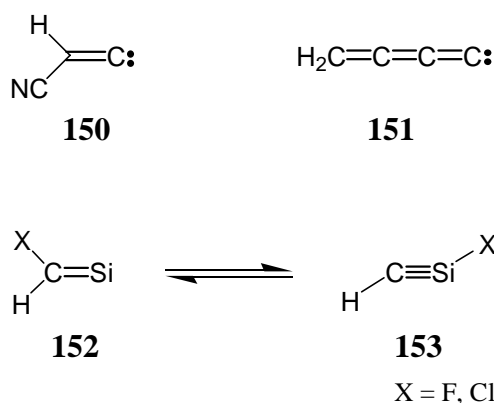


Aus der hier vorgelegten theoretischen Untersuchungen folgt zweifelsfrei, daß Vinylidene in einer Energiemulde von ca. 10 kcal mol⁻¹ liegen. Somit sollte eine spektroskopische Untersuchung von Vinylidenen möglich sein. Untersuchungen von substituierten Vinylidenen (z.B. von **39**, F₂C=C: (**145**), Cl₂C=C: (**146**) und Br₂C=C: (**147**)) mit Hilfe der Matrixisolationmethode verliefen bisher, mit Ausnahme des Difluorvinylidens (**145**), erfolglos.^[66] Anhand des Difluorvinylidens (**145**) ist jedoch ersichtlich, welches Potential an neuartigen Reaktionsmöglichkeiten diese besitzen.^[67, 68]



Beispielsweise geht **145** aufgrund seiner Reaktivität nicht nur mit molekularem Stickstoff eine Reaktion zu **148** ein, sondern bildet selbst mit Xenon die Verbindung **149**.

Denkbar ist auch eine direkte Untersuchung von Vinylidenen mit Hilfe der Neutralisierungs-Reionisierungs-Massenspektroskopie,^[69] die bereits erfolgreich zum Nachweis der Existenz ähnlicher, hochreaktiver Verbindungen wie das Cyanovinyliden **150** und kumulierte Butatrienyliden **151**^[69] sowie der Silylidene **152** und Siline **153** geführt haben.^[70]



9. Experimenteller Teil

9.1 Arbeitsmittel und -geräte

Alle eingesetzten **Lösungsmittel** wurden nach Standardmethoden^[71] gereinigt und getrocknet. Alle Umsetzungen außer Phasentransfer-Reaktionen wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Schmelzpunkte (Schmp.) wurden mit einer Büchi 510 Melting Point Apparatur bestimmt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen wurden am Institut für Analytische und Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Isotopenzusammensetzungen von ^2H - oder ^{13}C -markierten Verbindungen wurden durch Integration von ^1H NMR- oder ^{13}C NMR-Signale und durch MS-Analyse bestimmt.

Für die **analytische Gaschromatographie** stand ein DANI 86.10 HT Gaschromatograph zur Verfügung. Als Säulenmaterial wurden Fused-Silica-Kapillarsäulen mit immobilisierter, stationärer Phase (*SE-54-DF-0.35* μm ; 50 m x 0.25 mm ID) der Firma Macherey-Nagel (Düren) verwendet (Trärgas: H_2).

Die **präparative Gaschromatographie** erfolgte an einem Shimadzu GC-8A Gaschromatographen mit gepackten Edelstahlsäulen von 3 m oder 6 m Länge (Trärgas H_2). Es wurden die entsprechend bezeichneten Säulenfüllmaterialien (ODPN und Carbowax) verwendet.

NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten gemessen :

Tabelle 24

	^1H NMR	^{13}C NMR
Bruker AC-200 F	200.1 MHz	50.3 MHz
Bruker AM-400	400.1 MHz	100.6 MHz
Bruker DPX250	249.9 MHz	62.8 MHz
Jeol JNM-EX-400	399.6 MHz	100.4 MHz

Als Lösungsmittel diene, wenn nicht anders angegeben, Chloroform- d_1 . Die relative Verschiebung ist auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard ($\delta = 0$) bezogen. Es werden folgende Abkürzungen für die Spinmultiplizität verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett und ps = pseudo.

^{13}C NMR-Spektren wurden in der Regel ^1H -breitband entkoppelt. Zur Bestimmung der Spinmultiplizität wurde die DEPT-135-Aufnahmetechnik angewendet. Gegebenenfalls wurde eine ^1H -Selektiv-Entkopplung oder eine ^{13}C , ^1H -Korrelation (^{13}C , ^1H -COSY) durchgeführt, um die richtige C-H-Zuordnung zu erhalten. Bei ^{13}C -angereicherten Substanzen wurde zudem die ^{13}C , ^{13}C -Kopplungen sowie die ^{13}C , ^1H -Kopplungen bestimmt. Zur Integration von ^{13}C -Signalen wurden die Spektren mit der Inverse Gated Decoupling Methode zur Unterdrückung von NOE Effekten^[51] und mit einer Pulsverzögerungszeit von 120 s bis 180 s zur Vermeidung von Relaxationseffekten^[52] gemessen.

IR-Spektren wurden als Film oder in Lösung an einem Nicolet DX 320 FT-IR-Spektrometer gemessen.

Abkürzungen für die relativen Intensitäten: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, br = broad.

UV-Spektren wurden in Lösung mit einem Hewlett Packard 8452 Diode Array Spektrometer gemessen.

Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 8430-Spektrometer der Firma Finnigan (Bremen) registriert (EI, 70 eV). GC/MS-Messungen wurden an einem Carlo-Erba HRGC 5160 (DB1-0.25 μm -Fused-Silica Kapillarsäule; 30 m x 0.32 mm ID; Trägergas: Argon) mit gekoppeltem Finnigan MAT 4515 Massenspektrometer (EI, 40 eV) durchgeführt.

Reaktionskinetische Modellierungen wurden in FORTRAN77 auf einer Sun Solaris Workstation im Rechenzentrum der Universität Reading und auf einer IBM AIX RS System/6000 Workstation im Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig ausgeführt. Komplexe Modellierungen wurden mit Hilfe eines in PASCAL^[72] entwickelten Programmes (KinModel^[33]) auf einem PC-Rechner ausgeführt.

Semiempirische Rechnungen wurden auf einer Silicon Graphics Indy Workstation sowie auf einer Silicon Graphics Indigo 2 Workstation mit Hilfe des Programms SPARTAN^[73, 74] durchgeführt.

Ab initio- und **DFT-Rechnungen** wurden auf einer Silicon Graphics Indigo 2 Workstation und auf einer Silicon Graphics O2 Workstation sowie auf einer PC-Rechner mit GAUSSIAN 94^[60] durchgeführt. Rechnungen auf höheren Niveau sowie von den höhermolekularen Verbindungen wurden in der Regel auf Parallel-Rechnern (Silicon Graphics Power Challenge XL und Silicon Graphics Origin 2000) im Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

9.2 Darstellungen der Verbindungen

Natriumamid^[75] und Natriumhexamethyldisilazan (NaHMDS)^[76] wurden vor jedem Versuch frisch hergestellt.

Folgende Reagenzien wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

14,^[28] **15**(1,1,1-*d*₃),^[77] **28**,^[78] **36**,^[27] **42**(2-CD₃),^[79, 80] **54**,^[40] **57**,^[27] **67**,^[81] **71**,^[82] **73**,^[83, 84] **74**,^[83, 84] **Z-77**,^[44] und **135**.^[58]

15, **16**, **17**, **37**, **42**, **46**(*d*₃) **53**, *E*-**56**, *Z*-**56**, **66**, **75**, *Z*-**76**, *E*-**77**, **78**, **126**, *E*-**127**, *Z*-**127** und **132** sind kommerziell erhältlich. **Z-83** wurde dankenswerter Weise von Prof. Dr. H. M. Frey von der Universität Reading zur Verfügung gestellt. LiAlD₄ wurde von der Firma Chemotrade erhalten. ¹³CHCl₃ wurde von CAMPRO Scientific (Isotec Inc.) geliefert.

9.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von substituierten Cyclopropenen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1) zur Herstellung von Trihalogenocyclopropanen:

Eine 60°C heiße Lösung von 4.2 Äquivalenten NaOH in 7 - 18 mL Wasser wird zu einer heftig gerührten Lösung aus 1 Äquivalente Halogenolefin, 1.5 - 5 Äquivalenten Chloroform oder Bromoform, 0.8 - 2 mmol Cetrime (Hexadecyltrimethylammoniumbromid) und 10 Tropfen Ethanol gegeben. Die Lösung erwärmt sich während der Reaktion, so daß gegebenenfalls gekühlt werden muß. Die Lösung wird 2 h bei 60°C und über Nacht bei 20 °C gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das braun gefärbte Reaktionsgemisch mit 250 mL Wasser verdünnt und dreimal mit je 100mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Flüssige Produkte werden durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert, feste Produkte durch Kugelrohrdestillation im Vakuum.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2) zur Herstellung von mehrfach substituierten Cyclopropenen:

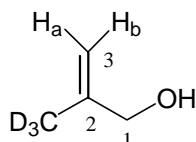
2.8 Äquivalente (1.5 M) Methyllithium in Diethylether werden bei -78°C zu einer Lösung von 1 Äquivalente Trihalogenocyclopropan in 20 - 80 mL abs. Diethylether in einem Zeitraum von 1 h getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 20°C erwärmt und für weitere 0.5 h gerührt.

Das Lösungsmittel wird durch Tieftemperaturdestillation (-20°C/0.1 mbar) entfernt. Der verbliebene, gelbliche Feststoff wird auf -30°C gekühlt und unter Stickstoff vorsichtig mit H₂O oder D₂O hydrolysiert. Das dabei entstehende Produkt wird bei -20°C/20 mbar abdestilliert und in einer auf -80°C gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Man erhält ein

Gemisch aus Cyclopropen und Diethylether. Durch präparative Gaschromatographie (ODPN, 3m, 30°C) erhält man das Cyclopropen.

9.2.2 1-(d_3)Methylcyclopropen (**14**(4,4,4- d_3)) und 1-Methyl-[2- $d_{0,1}$, 3- $d_{2,2}$]cyclopropen (**14**(2,3,3- d_3))

Versuch 1: 2-(d_3)Methyl-2-propen-1-ol (**41**(2- CD_3))^[85]



7.8 g (80 % in Petrolöl, 245 mmol) NaH wird langsam zu einer Lösung von 39.4 g (224 mmol) 2-(d_3)Methylmalonsäurediethylester **42**(2- CD_3) in 750 mL abs. Diethylether bei 0°C gegeben. Die Suspension läßt man auf 20°C erwärmen und für 2 h rühren. Danach gibt man 25 g (660 mmol) $LiAlH_4$ unter Eiskühlung zu und erhitzt das Reaktionsgemisch für 98 h unter Rückfluß.

Zur Aufbereitung wird die Suspension mit 200 mL abs. Diethylether verdünnt, und sehr vorsichtig 200 mL Eiswasser zugegeben. Anschließend wird die Suspension mit 200 mL 20 % NaOH Lösung versetzt, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Produkt wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum und anschließender präparativer Gaschromatographie (Carbowax 20, 3m, 80°C) erhalten.

Ausbeute: 11.3 g (151 mmol, 78.5 %) **41**(2- CD_3), farblose Flüssigkeit.

Deuterierungsgrad: 99 % (1H NMR- und MS-Analyse).

Als Nebenprodukt erhält man 1.22 g (16 mmol, 10.1 %) 2-Methyl-1-(3,3,3- d_3)propanol (**47**(3,3,3- d_3)).

1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.81 (br s, 1H, OH), 4.01 (s, 2H, 1-H), 4.84 (m, 1H, 3- H_b), 4.96 (m, 1H, 3- H_a).

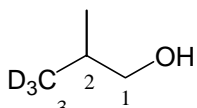
^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.96 (septett, $^1J_{C,D}$ = 19.3 Hz, CD_3), 65.96 (t, C-1), 109.41 (t, C-3), 144.55 (s, C-2).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3334 cm^{-1} (vs, br, OH-v), 3077 (m), 2950 (m), 2918 (s, C-H-v), 2870 (s, C-H-v), 2231 (m, C-D-v) 2206 (m), 2109 (s, C-D-v), 2065 (s, C-D-v), 1656 (m, C=C-v), 1453 (m, C-H- δ), 1407 (m), 1086 (vs, C-O-v), 1050 (vs, C-O-v), 1032 (vs), 897 (vs, =C-H- δ).

UV (Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 196 nm (3.27).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 75 (M^+ , 38), 74 ($M^+ - H$, 6), 60 ($[D_3C-CH=C=OH^+]$, 20), 57 ($M^+ - CD_3$, 100), 46 (28), 44 (40), 43 (30), 42 (18).

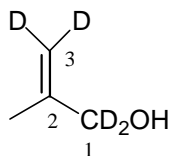
Spektren des Nebenprodukts 2-Methyl-1-(3,3,3- d_3)propanol (**47**(3,3,3- d_3)):

1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.92 (d, $^3J_{CH_3,2}$ = 6.5 Hz, 3H, CH_3), 1.68 (s, 1H, OH), 1.75 (m, 1H, 2-H), 3.40 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz, 2H, 1-H). 

^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.80 (m, C-3), 18.69 (q, CH_3), 30.52 (d, C-2), 69.65 (t, C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 77 (M^+ , 14), 60 (10), 49 (12), 46 (100), 45 (36), 44 (53), 43 (36).

Versuch 2: 2-Methyl-2-(1,1,3,3- d_4)propen-1-ol (**41**(1,1,3,3- d_4))^[85]



Analog zur Darstellung von **41**(2- CD_3) (Versuch 1, Seite 100) erhält man aus 5.6 g (80 % in Petrolöl, 187 mmol) NaH, 31.9 g (183 mmol) 2-Methylmalonsäurediethylester **42** und 19.9 g (473 mmol) $LiAlD_4$ in 700 mL abs. Diethylether nach 89 h Rückfluß kochen 5.5 g (73 mmol, 40.1 %) **41**(1,1,3,3- d_4) als farblose Flüssigkeit.

Deuterierungsgrad: 96 % (1H NMR- und MS-Analyse).

Als Nebenprodukt erhält man 0.84 g (10.5 mmol, 5.8 %) 2-Methyl-1-(1,1,3,3,3- d_5)propanol (**47**(1,1,3,3,3- d_5)).

1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.72 (s, 3H, CH_3), 3.21 (br s, 1H, OH).

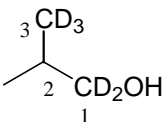
^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.85 (q, CH_3), 65.66 (quintett, $^1J_{C,D}$ = 21.7 Hz, C-1), 109.28 (quintett, $^1J_{C,D}$ = 24.2 Hz, C-3), 144.55 (s, C-2).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3334 cm^{-1} (vs, br, OH-v), 2971 (s, C-H-v), 2935 (m), 2916 (m), 2871 (m), 2308 (w), 2208 (m, C-D-v), 2092 (m, C-D-v), 1630 (w, C=C-v), 1446 (m, C-H- δ), 1413 (m), 1377 (m), 1263 (m), 1232 (w), 1114 (vs, C-O-v), 1075 (s, C-O-v), 979 (vs), 961 (vs), 910 (w), 713 (vs, =C-D- δ).

UV (Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 192 nm (3.48).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 76 (M^+ , 44), 75 (M^+-H , 6), 61 (M^+-CH_3 , 100), 58 ($[H_3C-CD=C=OH^+]$, 40), 46 (55), 45 (28), 44 (35), 43 (50).

Spektren des Nebenprodukts 2-Methyl-1-(1,1,3,3,3- d_5)propanol (**47**(1,1,3,3,3- d_5)):

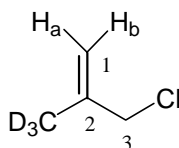
1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.91 (d, $^3J_{CH_3,2}$ = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.65 (s, 1H, OH), 1.74 (m, 1H, 2-H). 

^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.65 (q, CH_3), 30.32 (d, C-2).

C-1- und C-3-Signale sind nur andeutungsweise als Multipletts aufgrund der ^{13}C -D-Kopplung erkennbar.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 79 (M^+ , 16), 61 (10), 46 (100), 45 (54), 44 (62), 43 (44).

Versuch 3: 3-Chlor-2-(d_3)methyl-1-propen (**40**(2- CD_3))^[85]



27 g (103 mmol) PPh_3 wird in 50 mL Sulfolan unter Erwärmen gelöst, und 6.2 g (82.3 mmol) Alkohol **41**(2- CD_3) wird bei $-10^\circ C$ zu der Lösung getropft. Danach gibt man 22.3 g (82.3 mmol) Hexachloraceton in 10 mL Sulfolan bei $0^\circ C$ zum Reaktionsgemisch. Die klare, gelb-orange Lösung wird für 1 h bei $20^\circ C$, dann für 1 h bei $40^\circ C$ gerührt. Anschließend wird im Vakuum (bis zu $30^\circ C/1\text{mbar}$) destilliert. Durch Umkondensieren erhält man 6.8 g (72.5 mmol, 88 %) von **40**(2- CD_3) als farblose Flüssigkeit.

Deuterierungsgrad: 97 - 99 % (1H NMR- und MS-Analyse).

1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.01 (m, 2H, 3-H), 4.94 (m, 1H, 1- H_b), 5.07 (m, 1H, 1- H_a).

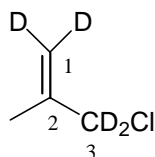
^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.78 (septett, $^1J_{C,D}$ = 19.3 Hz, CD_3), 49.38 (t, C-3), 114.95 (t, C-1), 141.21 (s, C-2).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm^{-1} (m, =C-H-v), 2956 (m, C-H-v), 2874 (s, C-H-v), 2236 (m, C-D-v), 2209 (m, C-D-v), 2169 (vw), 2109 (vw), 2065 (w, C-D-v), 1646 (m, C=C-v), 1444 (m, C-H- δ), 1297 (m), 1259 (vs), 1079 (m), 1043 (m), 912 (vs, =C-H- δ), 867 (s), 843(s), 744 (vs, C-Cl-v), 661 (s), 641 (vs).

UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 194 nm (3.4).

MS (EI, 40 eV, Headspace): m/z (%) = 95 ($\text{M}^+[\text{Cl}^{37}]$, 25), 93 ($\text{M}^+[\text{Cl}^{35}]$, 77), 75 (12), 58 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 56 (16), 44 (10), 41 (16).

Versuch 4: 3-Chlor-2-methyl-1-(1,1,3,3- d_4)propen (**40**(1,1,3,3- d_4))^[85]



Analog zur Darstellung von **40**(2- CD_3) (Versuch 3, Seite 102) erhält man aus 14.4 (55 mmol) PPh_3 in 30 mL Sulfolan, 3.5 g (44 mmol) **41**(1,1,3,3- d_4), 11.9 g (45 mmol) Hexachloraceton in 5 mL Sulfolan 3.79 g (40.1 mmol, 91.1 %) **40**(1,1,3,3- d_4) als farblose Flüssigkeit.

Deuterierungsgrad: 96 % (^1H NMR- und MS-Analyse).

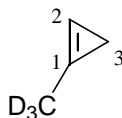
^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.84 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 19.48 (q, CH_3), 48.91 (quintett, $^1J_{\text{C,D}}$ = 23.4 Hz, C-3), 114.57 (quintett, $^1J_{\text{C,D}}$ = 24.9 Hz, C-1), 140.97 (s, C-2).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2973 cm^{-1} (s, C-H-v), 2950 (s, C-H-v), 2918 (s, C-H-v), 2874 (m), 2313 (w, C-D-v), 2227 (w, C-D-v), 2179 (w, C-D-v), 2136 (vw), 1604 (w, C=C-v), 1445 (s, C-H- δ), 1380 (s), 1265 (w), 1094 (w), 988 (vs, C-D- δ), 961 (m), 728 (vs, C-Cl-v), 679 (vs, =C-D- δ).

UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 192 nm (3.3).

MS (EI, 40 eV, Headspace): m/z (%) = 96 ($\text{M}^+[\text{Cl}^{37}]$, 10), 94 ($\text{M}^+[\text{Cl}^{35}]$, 29), 59 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 58 (80), 57 (40), 42 (30), 41 (60), 40 (63).

Versuch 5: 1-(d_3)Methylcyclopropen (**14**(4,4,4- d_3))[^{85]}

In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Intensivkühler läßt man zu einer Suspension aus 31.1 g (170 mmol) Natriumhexamethyldisilazan (NaHMDS) und 100 mL Toluol bei 90°C 7.14 g (76 mmol) Allylchlorid **40**(2- CD_3) in einem Zeitraum von 1 h tropfen. Die Suspension wird für 1 h bei 90°C gerührt und anschließend für weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die Suspension zuerst dunkler wird, dann eine graue Farbe erhält. Das Cyclopropenprodukt **14**(4,4,4- d_3) wird durch einen schwachen, über die Reaktionsmischung geleiteten Stickstoffstrom (0.1 l/min) geleitet und in eine auf -100°C gekühlten Kühlfalle (EtOH/N₂) aufgefangen.

Das Rohprodukt wird umkondensiert (80 mbar) und mittels präparativer Gaschromatographie (ODPN, 3 m oder 6 m, 20 °C) gereinigt.

Ausbeute: 1.18 g (20.7 mmol, 27.1 %) **14**(4,4,4- d_3) als sehr flüchtige, farblose Flüssigkeit. Deuterierungsgrad: 98.5 % (¹H NMR- und MS-Analyse).

Als literaturbekanntes Nebenprodukt^[28a] erhält man 0.06 g (1.1 mmol, 1.4 %) (d_2)Methylen-(d_1)cyclopropan (**49**(d_3)).

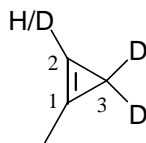
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (d, ³ $J_{3,2}$ = 1.9 Hz, 2H, 3-H), 6.44 (t, ³ $J_{2,3}$ = 1.9 Hz, 1H, 2-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 5.61 (t, C-3), 11.63 (m, CD₃), 98.52 (d, C-2), 116.51 (m, C-1).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3313 cm⁻¹ (w, *cyclo*-C-H-v), 2967 (vs, C-H-v), 2933 (s, C-H-v), 2880 (vs, C-H-v), 2229 (m, C-D-v), 2213 (m, C-D-v), 2168 (w, C-D-v), 2107 (m, C-D-v), 1788 (m, C=C-v), 1478 (m, C-H- δ), 1452 (m, C-H- δ), 1380 (m, C-H- δ), 1306 (w), 1283 (s), 1148 (w), 1087 (s), 1088 (m, C-D- δ), 1070 (w, C-D- δ), 1026 (vs), 1001 (vs), 969 (s).

MS (EI, 40 eV, Headspace): m/z (%) = 57 (M⁺, 100), 56 (M⁺-H, 55), 55 (M⁺-D, 32), 53 (28), 52 (31), 51 (29), 41 (62), 40 (61), 39 (35), 30 (25), 29 ([DHC=CD⁺], 43), 28 ([H₂C=CD⁺], 72), 27 ([H₂C=CH⁺], 21).

¹H NMR-, ¹³C NMR-, IR- und MS-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten von **14** überein.^[28]

Versuch 6: 1-Methyl-[2- $d_{0;1}$, 3- $d_{2;2}$]cyclopropen (**14**(2,3,3- d_3))^[85]

Analog zur Darstellung von **14**(4,4,4- d_3) (Versuch 5, Seite 104) erhält man aus 31.1 g (170 mmol) Natriumhexamethyldisilazan (NaHMDS), 6.21 g (65.7 mmol) Allylchlorid **40**(1,1,3,3- d_4) in 70 mL Toluol 0.49 g (8.7 mmol, 13.2 %) der Isotopomere 1-Methyl-(2,3,3- d_3)cyclopropen (**14**(2,3,3- d_3)) und 1-Methyl-(3,3- d_2)cyclopropen (**14**(3,3- d_2))^[85] als sehr flüchtige, farblose Flüssigkeit.

Isotopomerenzusammensetzung: 36.8 % **14**(2,3,3- d_3) und 63.2 % **14**(3,3- d_2) (^1H NMR- und MS-Analyse).

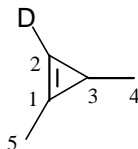
^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 2.14 (d, $^4J_{\text{CH}_3,2}$ = 1.0 Hz, 3H, CH_3), 6.41 (m, 1H, 2-H, D-Isotopomer).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 5.6 (m, C-3), 12.41 (q, CH_3 , H-Isotopomer), 12.42 (qm, CH_3 , D-Isotopomer), 98.14 (m, C-2), 115.99 (m, C-1, D-Isotopomer), 116.30 (s, C-1, H-Isotopomer).

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 2995 cm^{-1} (vs, C-H- ν), 2980 (vs, C-H- ν), 2920 (s, C-H- ν), 2236 (s, C-D- ν), 2177 (w, C-D- ν), 1738 (m, C=C- ν), 1441 (s, C-H- δ), 1379 (m, C-H- δ), 1107 (s), 1050 (m, C-D- δ), 1035 (w, C-D- δ), 1027 (w), 969 (vs).

MS (EI, 40 eV, Headspace): m/z (%) = 57 (M^+ , 28), 56 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 45), 55 ($\text{M}^+ - \text{D}$, 24), 52 (14), 51 (16), 41 (33), 40 (50), 39 (22), 29 (45), 28 (100), 27 (32).

^1H NMR-, ^{13}C NMR-, IR- und MS-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten von **14** überein.^[28]

9.2.3 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (**35**(2- d_1))**Versuch 7:** 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (**35**(2- d_1))

AAV 2: 17.4 g (56.8 mmol) 1-Brom-2,2-dichlor-*E/Z*-1,3-dimethylcyclopropan (**54**) in 80 mL abs. Diethylether
107 mL (160 mmol) Methyllithium (1.5 M) in Diethylether
10 mL (500 mmol) Deuteriumoxid

Ausbeute: 1.13 g (16.3 mmol, 28.7 %) **35**(2- d_1) als sehr flüchtige, klare Flüssigkeit.
Deuterierungsgrad: 99.2 % (^1H NMR- und MS-Analyse).

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.01 (d, $^3J_{4,3}$ = 4.5 Hz, 3H, 4-H), 1.42 (q, $^3J_{3,4}$ = 4.5 Hz, 1H, 3-H), 2.08 (br s, 3H, 5-H).

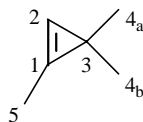
^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 11.09 (q, C-5), 12.42 (d, C-3), 21.65 (q, C-4), 106.33 (dt, $^1J_{\text{C,D}}$ = 33.8 Hz, C-2), 124.62 (s, C-1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm^{-1} (vs, C-H-v), 2916 (vs, C-H-v), 2858 (s, C-H-v), 2714 (w), 2686 (w), 2372 (w, C-D-v), 2051 (vw, C-D-v), 1736 (m, C=C-v), 1440 (m, C-H- δ), 1372 (m, C-H- δ), 1353 (m, C-H- δ), 1087 (m), 1068 (w), 975 (m), 752 (w, C-H-v).

UV (Hexan): λ_{max} = 200 nm (qualitativ).

MS (EI, 40 eV, Headspace): m/z (%) = 69 (M^+ , 18), 68 ($\text{M}^+\text{-H}$, 100), 67 ($\text{M}^+\text{-D}$, 13), 66 (12), 54 ($\text{M}^+\text{-CH}_3$, 43), 53 (11), 51 (10), 42 (19), 41 (16), 40 (37), 39 (23), 28 (14), 27 (14).

^1H NMR-, ^{13}C NMR-, IR-, UV- und MS-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten von **35** überein.^[27]

9.2.4 1,3,3-Trimethylcyclopropen (26) und 1-Isopropylcyclopropen (65)**Versuch 8: 1,3,3-Trimethylcyclopropen (26)**

AAV 2: 6.5 g (28 mmol) 1-Brom-2,2-dichlor-1,3,3-trimethylcyclopropan (**67**) in 30 mL abs. Diethylether
53.5 mL (80 mmol) Methyllithium (1.5 M) in Diethylether
10 mL (555 mmol) H₂O

Ausbeute: 0.85 g (10.3 mmol, 36.9 %) **26** als flüchtige, klare Flüssigkeit.

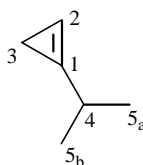
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.09 (d, ⁴J_{4,2} = 0.7 Hz, 6H, 4-H), 2.03 (d, ⁴J_{5,2} = 1.0 Hz, 3H, 5-H), 6.74 (m, 1H, 2-H).

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 10.05 (q, C-5), 17.90 (s, C-3), 27.07 (q, C-4), 112.62 (d, C-2), 131.05 (s, C-1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3107 cm⁻¹ (vw, *cyclo*-C-H-v), 2961 (vs, C-H-v), 2932 (vs, C-H-v), 2918 (vs, C-H-v), 2858 (vs, C-H-v), 2713 (w), 1762 (s, C=C-v), 1439 (vs, C-H-δ), 1364 (vs, C-H-δ), 1262 (m, C-H-δ), 1189 (m), 1174 (m), 1118 (m), 1089 (w), 1019 (m), 936 (m), 698 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 82 (M⁺, 6), 81 (M⁺-H, 8), 67 (M⁺-CH₃, 100), 65 (15), 53 (12), 51 (10), 41 (72), 39 (53).

¹H NMR- und ¹³C NMR-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten von **26** überein.^[25]

Versuch 9: 1-Isopropylcyclopropen (65)

AAV 2: 15.7 g (56.8 mmol) 1,1-Dibrom-2-chlor-2-isopropylcyclopropan (**71**) in 80 mL abs. Diethylether
107 mL (160 mmol) Methyllithium (1.5 M) in Diethylether
10 mL (555 mmol) H₂O

Ausbeute: 1.47 g (17.9 mmol, 31.5 %) **65** als sehr flüchtige, klare Flüssigkeit.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (d, $^3J_{3,2}$ = 1.8 Hz, 2H, 3-H), 1.15 (d, $^3J_{5,4}$ = 6.9 Hz, 6H, 5-H), 2.73 (septett d, $^3J_{4,5}$ = 6.9, $^4J_{4,2}$ = 1.24 Hz, 1H, 4-H), 6.37 (m, 1H, 2-H).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 4.87 (t, C-3), 20.15 (q, C-5), 26.43 (d, C-4), 96.01 (d, C-2), 125.92 (s, C-1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3151 cm^{-1} (vw, *cyclo*-C-H-v), 2966 (vs, C-H-v), 2935 (m, C-H-v), 2880 (vs, C-H-v), 1774 (w, C=C-v), 1467 (m, C-H- δ), 1459 (m, C-H- δ), 1382 (w), 1364 (w), 1310 (w), 1103 (w), 1023 (vs), 989 (m), 958 (w), 929 (m), 846 (w), 713 (s).

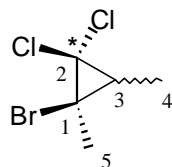
UV (Hexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 192 nm (3.2).

MS (EI, 40 eV, Headspace): m/z (%) = 82 (M^+ , 0.5), 81 ($\text{M}^+\text{-H}$, 8), 67 ($\text{M}^+\text{-CH}_3$, 82), 65 (20), 53 (20), 41 (100), 39 (90), 27 (55).

Das ^1H NMR-Spektrum stimmt mit den Literaturwerten von **65** überein.^[86]

9.2.5 1,3-Dimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropen (**35**(2- ^{13}C))

Versuch 10: 1-Brom-2,2-dichlor-*E/Z*-1,3-dimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropan (**54**(2- ^{13}C))



AAV 1: 5.7 g (141 mmol) NaOH in 7 mL H_2O
4.6 g (33.9 mmol) *E/Z*-2-Brom-2-buten **53**
5.0 g (41.6 mmol) [^{13}C]Chloroform (70 % angereichert)
0.3 g (0.8 mmol) Cetrimide (Hexadecyltrimethylammoniumbromid)
10 Tropfen Ethanol
Dibrommethan statt Dichlormethan zur Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute: 3.09 g (14.1 mmol, 34 %) **54**(2- ^{13}C) als farblose Flüssigkeit.

Isomerenzusammensetzung: 25 % *E*-Isomer, 75 % *Z*-Isomer (^1H NMR-Analyse).

Isotopenzusammensetzung: 70 % ^{13}C -Isotopomer, 30 % ^{12}C -Isotopomer (MS-Analyse).

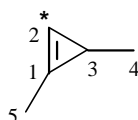
^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.22 (d, $^3J_{4,3}$ = 6.6 Hz, 3H, 4-H, *E*-Isomer), 1.31 (m, 3H, 4-H, *Z*-Isomer), 1.41 (m, 1H, 3-H, *Z*-Isomer), 1.82 (s, 3H, 5-H, *E*/ ^{12}C -Isomer), 1.82 (d, $^3J_{5,13\text{C}}$ = 5.6 Hz, 3H, 5-H, *E*/ ^{13}C -Isomer), 1.96 (m, 1H, 3-H, *E*-Isomer), 2.04 (s, 3H, 5-H, *Z*/ ^{12}C -Isomer), 2.04 (d, $^3J_{5,13\text{C}}$ = 3.0 Hz, 3H, 5-H, *Z*/ ^{13}C -Isomer).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 9.56 (q, C-4, *E*-Isomer), 13.66 (q, C-4, *Z*/ ^{12}C -Isomer), 13.66 (qd, $^2J_{4,13\text{C}}$ = 5.1 Hz, C-4, *Z*/ ^{13}C -Isomer), 21.75 (q, C-5, *E*-Isomer), 28.61 (q, C-5, *Z*-Isomer), 35.34 (d, C-3, *Z*/ ^{12}C -Isomer), 35.34 (dd, $^1J_{3,13\text{C}}$ = 14.8 Hz, C-3, *Z*/ ^{13}C -Isomer), 37.60 (d, C-3, *E*/ ^{12}C -Isomer), 37.60 (dd, $^1J_{3,13\text{C}}$ = 14.1 Hz, C-3, *E*/ ^{13}C -Isomer), 42.35, 47.40 (s, C-1, *E*/*Z*/ ^{12}C -Isomere), 42.35, 47.40 (d, $^1J_{3,13\text{C}}$ = 14.5 Hz, C-1, *E*/*Z*/ ^{13}C -Isomere), 68.34 (s, C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221 ($\text{M}^+[\text{Br}^{79}, \text{C}^{13}, 2\text{Cl}^{37}/\text{Br}^{81}, \text{C}^{13}, \text{Cl}^{35}, \text{Cl}^{37}]$, 0.5), 219 ($\text{M}^+[\text{Br}^{79}, \text{C}^{13}, \text{Cl}^{35}, \text{Cl}^{37}/\text{Br}^{81}, \text{C}^{13}, 2\text{Cl}^{35}]$, 0.4), 218 ($\text{M}^+[\text{Br}^{79}, \text{C}^{12}, \text{Cl}^{35}, \text{Cl}^{37}/\text{Br}^{81}, \text{C}^{12}, 2\text{Cl}^{35}]$, 0.1), 217 ($\text{M}^+[\text{Br}^{79}, \text{C}^{13}, 2\text{Cl}^{35}]$, 0.2), 216 ($\text{M}^+[\text{Br}^{79}, \text{C}^{12}, 2\text{Cl}^{35}]$, 0.05), 208 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3[\text{Br}^{81}, \text{C}^{13}, 2\text{Cl}^{37}]$, 0.1), 207 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3[\text{Br}^{81}, \text{C}^{12}, 2\text{Cl}^{37}]$, 0.1), 206 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3[\text{Br}^{81}, \text{C}^{13}, \text{Cl}^{35}, \text{Cl}^{37}/\text{Br}^{79}, \text{C}^{13}, 2\text{Cl}^{37}]$, 0.6), 205 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3[\text{Br}^{81}, \text{C}^{12}, \text{Cl}^{35}, \text{Cl}^{37}/\text{Br}^{79}, \text{C}^{12}, 2\text{Cl}^{37}]$, 0.4), 204 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3[\text{Br}^{79}, \text{C}^{13}, \text{Cl}^{35}, \text{Cl}^{37}/\text{Br}^{81}, \text{C}^{13}, 2\text{Cl}^{35}]$, 1.4), 203 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3[\text{Br}^{79}, \text{C}^{12}, \text{Cl}^{35}, \text{Cl}^{37}/\text{Br}^{81}, \text{C}^{12}, 2\text{Cl}^{35}]$, 0.7), 202 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3[\text{Br}^{79}, \text{C}^{13}, 2\text{Cl}^{35}]$, 0.9), 201 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3[\text{Br}^{79}, \text{C}^{12}, 2\text{Cl}^{35}]$, 0.4), 186 ($\text{M}^+ - \text{Cl}[\text{Br}^{81}, \text{C}^{13}, \text{Cl}^{37}]$, 1.7), 185 ($\text{M}^+ - \text{Cl}[\text{Br}^{81}, \text{C}^{12}, \text{Cl}^{37}]$, 1.1), 184 ($\text{M}^+ - \text{Cl}[\text{Br}^{79}, \text{C}^{13}, \text{Cl}^{37}/\text{Br}^{81}, \text{C}^{13}, \text{Cl}^{35}]$, 7.0), 183 ($\text{M}^+ - \text{Cl}[\text{Br}^{79}, \text{C}^{12}, \text{Cl}^{37}/\text{Br}^{81}, \text{C}^{12}, \text{Cl}^{35}]$, 3.9), 182 ($\text{M}^+ - \text{Cl}[\text{Br}^{79}, \text{C}^{13}, \text{Cl}^{35}]$, 5.3), 181 ($\text{M}^+ - \text{Cl}[\text{Br}^{79}, \text{C}^{12}, \text{Cl}^{35}]$, 3.0), 142 ($\text{M}^+ - \text{Br}[\text{C}^{13}, 2\text{Cl}^{37}]$, 14), 141 ($\text{M}^+ - \text{Br}[\text{C}^{12}, 2\text{Cl}^{37}]$, 11), 140 ($\text{M}^+ - \text{Br}[\text{C}^{13}, \text{Cl}^{37}, \text{Cl}^{35}]$, 80), 139 ($\text{M}^+ - \text{Br}[\text{C}^{12}, \text{Cl}^{37}, \text{Cl}^{35}]$, 50), 138 ($\text{M}^+ - \text{Br}[\text{C}^{13}, 2\text{Cl}^{35}]$, 88), 137 ($\text{M}^+ - \text{Br}[\text{C}^{12}, 2\text{Cl}^{35}]$, 72), 112 (13), 111(10), 110 (19), 109 (15), 104 (10), 102 (30), 101 (16), 66 ($\text{M}^+ - \text{BrCl}_2\text{H}_2[\text{C}^{13}]$, 100), 65 ($\text{M}^+ - \text{BrCl}_2\text{H}_2[\text{C}^{12}]$, 88).

^1H NMR-, ^{13}C NMR-, IR-, UV- und MS-Spektrum stimmen mit den entsprechenden Werten von **54** überein.

Versuch 11: 1,3-Dimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropan (**35**(2- ^{13}C))



AAV 2: 3.09 g (14.1 mmol) 1-Brom-2,2-dichlor-*E/Z*-1,3-dimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropan (**54**(2- ^{13}C)) in 20 mL Diethylether
 27 mL (40 mmol) Methyllithium (1.5 M) in Diethylether
 5 mL (278 mmol) H_2O

Das Rohprodukt enthält 70 % Diethylether. Aus Kostengründen wurde das Cyclopropen **35**(2- ^{13}C) nicht gaschromatographisch gereinigt.

Rohausbeute: 0.4 g (5.8 mmol, 41 %) **35**(2- ^{13}C) als sehr flüchtige, klare Flüssigkeit.

Isotopenzusammensetzung: 69 % ^{13}C -Isotopomer, 31 % ^{12}C -Isotopomer (^1H NMR- und MS-Analyse).

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.01 (dd, $^3J_{4,3}$ = 4.5, $^4J_{4,2}$ = 0.8 Hz, 3H, 4-H, ^{12}C -Isotopomer), 1.01 (ddd, $^3J_{4,^{13}\text{C}}$ = 4.9, $^3J_{4,3}$ = 4.5, $^4J_{4,2}$ = 0.8 Hz, 3H, 4-H, ^{13}C -Isotopomer), 1.42 (m, 1H, 3-H), 2.09 (d, $^4J_{5,2}$ = 1.1 Hz, 3H, 5-H, ^{12}C -Isotopomer), 2.09 (dd, $^3J_{5,^{13}\text{C}}$ = 6.1, $^4J_{5,2}$ = 1.1 Hz, 3H, 5-H, ^{13}C -Isotopomer), 6.62 (m, 1H, 2-H, ^{12}C -Isotopomer), 6.62 (dm, $^1J_{2,^{13}\text{C}}$ = 220.4 Hz, 1H, 2-H, ^{13}C -Isotopomer).

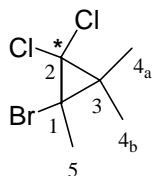
^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 11.21 (q, C-5), 12.62 (d, C-3, ^{12}C -Isotopomer), 12.62 (dd, $^1J_{3,^{13}\text{C}}$ = 9.4 Hz, C-3, ^{13}C -Isotopomer), 21.70 (q, C-4), 106.63 (dd, $^1J_{\text{C,H}}$ = 220.4 Hz, C-2), 124.50 (s, C-1).

MS (EI, 40 eV, Headspace): m/z (%) = 69 ($\text{M}^+[^{13}\text{C}]$, 18), 68 ($\text{M}^+[^{12}\text{C}]/\text{M}^+-\text{H}[^{13}\text{C}]$, 100), 67 ($\text{M}^+-\text{H}[^{12}\text{C}]$, 45), 54 ($\text{M}^+-\text{CH}_3[^{13}\text{C}]$, 48), 53 ($\text{M}^+-\text{CH}_3[^{12}\text{C}]$, 29), 42 (25), 41 (28), 40 (38), 39 (32).

^1H NMR-, ^{13}C NMR-, IR-, UV- und MS-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten von **35** überein.^[27]

9.2.6 1,3,3-Trimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropen (**26**(2- ^{13}C))

Versuch 12: 1-Brom-2,2-dichlor-1,3,3-trimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropan (**67**(2- ^{13}C))



AAV 1: 10 g (250 mmol) NaOH in 20 mL H_2O
 6.7 g (45 mmol) 2-Brom-3-methyl-2-buten **66**
 5.0 g (41.6 mmol) [^{13}C]Chloroform (70 % angereichert)
 0.3 g (0.8 mmol) Cetrimide (Hexadecyltrimethylammoniumbromid)
 20 Tropfen Ethanol

Ausbeute: 6.19 g (26.7 mmol, 64.1 %) **67**(2- ^{13}C) als farblose Flüssigkeit.

Isotopenzusammensetzung: 70 % ^{13}C -Isotopomer, 30 % ^{12}C -Isotopomer (MS-Analyse).

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.33 (s, 3H, 4-H, ^{12}C -Isotopomer), 1.33 (d, $^3J_{4,13\text{C}}$ = 6.1 Hz, 3H, 4-H, ^{13}C -Isotopomer), 1.46 (s, 3H, 4-H, ^{12}C -Isotopomer), 1.46 (d, $^3J_{4,13\text{C}}$ = 6.1 Hz, 3H, 4-H, ^{13}C -Isotopomer), 1.95 (s, 3H, 5-H, ^{12}C -Isotopomer), 1.95 (d, $^3J_{5,13\text{C}}$ = 5.8 Hz, 3H, 5-H, ^{13}C -Isotopomer).

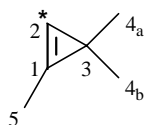
^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 18.48 (qd, $^2J_{5,13\text{C}}$ = 2.3 Hz, C-5, ^{13}C -Isotopomer), 18.49 (q, C-5, ^{12}C -Isotopomer), 24.10 (qd, $^2J_{4,13\text{C}}$ = 2.2 Hz, C-4, ^{13}C -Isotopomer), 24.11 (q, C-4, ^{12}C -Isotopomer), 24.55 (qd, $^2J_{4,13\text{C}}$ = 2.3 Hz, C-4, ^{13}C -Isotopomer), 24.56 (q, C-4, ^{12}C -Isotopomer), 33.11 (d, $^1J_{3,13\text{C}}$ = 14.5 Hz, C-3, ^{13}C -Isotopomer), 33.13 (s, C-3, ^{12}C -Isotopomer), 50.40 (d, $^1J_{3,13\text{C}}$ = 12.9 Hz, C-1, ^{13}C -Isotopomer), 50.41 (s, C-1, ^{12}C -Isotopomer), 73.29 (s, C-2, [^{13}C , ^{37}Cl , ^{37}Cl]-Isotopomer), 73.30 (s, C-2, [^{13}C , ^{35}Cl , ^{37}Cl]-Isotopomer), 73.31 (s, C-2, [^{13}C , ^{35}Cl , ^{35}Cl]-Isotopomer).

UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 192 nm (2.72).

MS (EI, 40 eV): m/z (%) = 200 (M^+ -Cl[Br 81 , C 13 , Cl 37], 2), 199 (M^+ -Cl[Br 81 , C 12 , Cl 37], 1), 198 (M^+ -Cl[Br 79 , C 13 , Cl 37 /Br 81 , C 13 , Cl 35], 7), 197 (M^+ -Cl[Br 79 , C 12 , Cl 37 /Br 81 , C 12 , Cl 35], 3.5), 196 (M^+ -Cl[Br 79 , C 13 , Cl 35], 6), 195 (M^+ -Cl[Br 79 , C 12 , Cl 35], 2.5), 156 (M^+ -Br[C 13 , 2Cl 37], 10), 155 (M^+ -Br[C 12 , 2Cl 37], 7), 154 (M^+ -Br[C 13 , Cl 37 , Cl 35], 55), 153 (M^+ -Br[C 12 , Cl 37 , Cl 35], 28), 152 (M^+ -Br[C 13 , 2Cl 35], 86), 151 (M^+ -Br[C 12 , 2Cl 35], 37), 128 (M^+ -BrC $_2$ H $_4$ [C 13 , 2Cl 37], 2.4), 127 (M^+ -BrC $_2$ H $_4$ [C 12 , 2Cl 37], 2), 126 (M^+ -BrC $_2$ H $_4$ [C 13 , Cl 37 , Cl 35], 13), 125 (M^+ -BrC $_2$ H $_4$ [C 12 , Cl 37 , Cl 35], 7.5), 124 (M^+ -Br[C 13 , 2Cl 35], 21), 123 (M^+ -BrC $_2$ H $_4$ [C 12 , 2Cl 35], 11), 118 (M^+ -BrClH[C 13 Cl 37], 4), 117 (M^+ -BrClH[C 12 Cl 37], 6), 116 (M^+ -BrClH[C 13 Cl 35], 12), 115 (M^+ -BrClH[C 12 Cl 35], 4), 81 (21), 80 (100), 79 (48), 78 (69), 77 (43), 66 (15), 54 (19), 53 (22), 52 (15), 51 (15).

^1H NMR-, ^{13}C NMR-, IR-, UV- und MS-Spektrum stimmen mit den Werten von **67** überein.

Versuch 13: 1,3,3-Trimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropan (**26**(2- ^{13}C))



AAV 2: 6.19 g (26.7 mmol) 1-Brom-2,2-dichlor-1,3,3-trimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropan (**67**(2- ^{13}C)) in 30 mL Diethylether
 54.5 mL (76 mmol) Methyllithium (1.4 M) in Diethylether
 10 mL (555 mmol) H_2O

Ausbeute: 0.68 g (8.3 mmol, 31 %) **26**(2- ^{13}C) als flüchtige, klare Flüssigkeit.

Isotopenzusammensetzung: 69 % ^{13}C -Isotopomer, 31 % ^{12}C -Isotopomer (^1H NMR- und

MS-Analyse).

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.09 (s, 6H, 4-H, ^{12}C -Isotopomer), 1.09 (d, $^3J_{4,13\text{C}} = 4.9$ Hz, 6H, 4-H, ^{13}C -Isotopomer), 2.03 (d, $^4J_{5,2} = 1.0$ Hz, 3H, 5-H, ^{12}C -Isotopomer), 2.03 (dd, $^3J_{5,13\text{C}} = 6.0$, $^4J_{5,2} = 1.0$ Hz, 3H, 5-H, ^{13}C -Isotopomer), 6.74 (s, 1H, 2-H, ^{12}C -Isotopomer), 6.74 (d, $^1J_{2,13\text{C}} = 217$ Hz, 1H, 2-H, ^{13}C -Isotopomer).

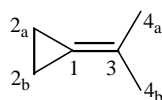
^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 9.98 (q, C-5, ^{12}C -Isotopomer), 9.98 (qd, $^2J_{5,13\text{C}} = 2.9$ Hz, C-5, ^{13}C -Isotopomer), 17.91 (d, $^1J_{3,13\text{C}} = 10.8$ Hz, C-3, ^{13}C -Isotopomer), 17.93 (s, C-3, ^{12}C -Isotopomer), 27.05 (qd, $^2J_{4,13\text{C}} = 0.6$ Hz, C-4, ^{13}C -Isotopomer), 27.05 (q, C-4, ^{12}C -Isotopomer), 112.65 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 217$ Hz, C-2), 131.01 (d, $^1J_{1,13\text{C}} = 58.6$ Hz, C-1, ^{13}C -Isotopomer), 131.04 (s, C-1, ^{12}C -Isotopomer).

MS (EI, 40 eV, Headspace): m/z (%) = 83 ($\text{M}^+[^{13}\text{C}]$, 3), 82 ($\text{M}^+[^{12}\text{C}]/\text{M}^+-\text{H}[^{13}\text{C}]$, 10), 81($\text{M}^+-\text{H}[^{12}\text{C}]$, 3), 68 ($\text{M}^+-\text{CH}_3[^{13}\text{C}]$, 100), 67 ($\text{M}^+-\text{CH}_3[^{12}\text{C}]$, 49), 65 (18), 55 (7), 54 (13), 53 (9), 52 (6), 42 (29), 41 (47).

^1H NMR-, ^{13}C NMR- und MS-Spektrum stimmen mit den Werten von **26** überein.

9.2.7 1-Isopropylidencyclopropan (**128**) und *E/Z*-2,3-Dimethyl-1-isopropylidencyclopropan (*E/Z*-**130**)

Versuch 14: 1-Isopropylidencyclopropan (**128**)



In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler läßt man zu einer Suspension aus 25 g (65.2 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid (**132**) und 100 mL abs. Triethylenglykoldimethylether (Triglym) bei -30°C 30 mL (70 mmol, 2.5 M) *n*-Butyllithium innerhalb von 45 min tropfen. Die rot-braune Suspension wird für 4.5 h bei 20°C gerührt. Anschließend wird bei -40°C 4.07 g (70 mmol) abs. Aceton langsam zu der Suspension gegeben, und die Lösung für 89 h bei 20°C gerührt.

Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation (1 mbar, 20°C) erhalten, danach zweimal umkondensiert (1 mbar) und mittels präparativer Gaschromatographie (Carbowax, 3 m, 20°C) gereinigt.

Ausbeute: 0.84 g (10.2 mmol, 15.7 %) **128** als flüchtige, farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.98 (quintett, $^5J_{2,4}$ = 1.7 Hz, 4H, 2-H), 1.81 (heptett, $^5J_{4,2}$ = 1.7 Hz, 6H, 4-H).

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 2.39 (t, C-2), 22.31 (q, C-4), 115.31, 120.62 (s, C-1, C-3).

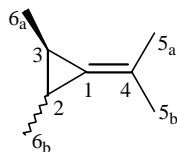
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3047 cm^{-1} (m, C-H-v), 2976 (vs, C-H-v), 2929 (vs, C-H-v), 2913 (vs, C-H-v), 2855 (m, C-H-v), 1786 (vw, C=C-v), 1453 (s, C-H- δ), 1426 (w), 1367 (w), 1226 (m), 1064 (w), 999 (s).

UV (Hexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 200 nm (3.80).

MS (EI, 40 eV, Headspace): m/z (%) = 82 (M^+ , 46), 67 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 97), 65 (19), 54 (22), 53 (20), 41 (C_3H_5^+ , 70), 39 (C_3H_3^+ , 100).

^1H NMR-, ^{13}C NMR-, IR- und MS-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten überein.^[87, 88]

Versuch 15: *E/Z*-2,3-Dimethyl-1-isopropyliden-cyclopropan (**E/Z-130**)



In einen auf -50°C gekühlten 100-mL-Dreihalskolben mit gekühlten Intensivkühler (-50°C) gibt man zuerst 2.81 g (25 mmol) Kalium-*tert*-butylat und kondensiert dann 50 mL (30.2 g, 538 mmol) *E/Z*-2-Buten (**E/Z-127**) (*E*-Isomer: 63 %, *Z*-Isomer: 37 %). Anschließend werden 4.03 g (19.75 mmol) Trifluormethansulfonsäure-(2-methyl-1-propenylester) (**135**) vorsichtig durch ein Septum in das Reaktionsgefäß bei -20°C gegeben. Die Lösung wird für 18 h bei -25°C bis -10°C gerührt und dann langsam (12 h) auf 20°C erwärmt.

Zur Aufarbeitung wird zu der braunen Lösung 100 mL *n*-Pentan gegeben, und zur Entfernung von **E/Z-127** 6 h bei 20°C gerührt. Zum Gemisch werden 100 mL H_2O gegeben, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch präparative Gaschromatographie (SE-54, 3m, 80°C) gereinigt.

Ausbeute: 0.34 g (3.09 mmol, 15.6 %) **E-130** und 0.13 g (1.18 mmol, 6.0 %) **Z-130** als farblose Flüssigkeit.

Als Nebenprodukt erhält man 0.17 g (1.54, 7.8 %) *tert*.-Butyl-(2-methyl-1-propenylether) (**136**).^[58]

MS (EI, 40 eV): m/z (%) = 110 (M^+ , 40), 95 ($M^+ - CH_3$, 65), 81 (25), 79 (22), 77 (15), 67 ($M^+ - C_3H_7^+$, 100), 65 (12), 55 (45), 53 (35), 41 (58).

Spektren von *E*-2,3-Dimethyl-1-isopropyliden-cyclopropan (**E-130**):

1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.02 (dd, $^3J_{6,2-3}$ = 4.0, $^4J_{6,2-3}$ = 2.0 Hz, 6H, 6-H), 1.48 (m, 2H, 2-H, 3-H), 1.76 (dd, $^5J_{5,2}$ = 1.7, $^5J_{5,3}$ = 1.7 Hz, 6H, 5-H).

^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.16 (q, C-6), 13.15 (d, C-2, C-3), 21.70 (q, C-5), 119.74 (s, C-1), 128.07 (s, C-4).

Spektren von *Z*-2,3-Dimethyl-1-isopropyliden-cyclopropan (**Z-130**):

1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, dünne Probe): δ = 0.93 (m, 2H, 2-H, 3-H), 1.09 (d, $^3J_{6,2}$ = 5.8 Hz, 6H, 6-H), 1.77 (dd, $^5J_{5,2}$ = 1.5, $^5J_{5,3}$ = 1.5 Hz, 6H, 5-H).

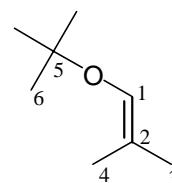
^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.14 (q, C-6), 18.01 (d, C-2, C-3), 22.05 (q, C-5), 120.52 (s, C-1), 129.23 (s, C-4).

Das 1H NMR-Spektrum stimmt mit den Literaturwerten überein.^[57]

Spektren des Nebenprodukts *tert.*-Butyl-(2-methyl-1-propenylether) (**136**):

1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.24 (s, 9H, 6-H), 1.57, 1.60 (d, $^4J_{3-4,1}$ = 1.2 Hz, 6H, 3-H, 4-H), 5.98 (m, 1H, 1-H).

^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.02, 19.84 (q, C-3, C-4), 27.96 (q, C-6), 75.09 (s, C-5), 112.44 (s, C-2), 133.83 (d, C-1).



MS (EI, 40 eV): m/z (%) = 128 (M^+ , 15), 113 ($M^+ - CH_3$, 9), 72 (69), 57 (100).

Das 1H NMR-Spektrum stimmt mit den Literaturwerten überein.^[58]

9.3 Experimente zur Kinetik der Cyclopropen Isomerisierung

9.3.1 Beschreibung der Hochvakuumanlage mit statischen Reaktor zur Durchführung kinetischer Messungen

Die Kinetik wurde mit einer speziell für die Handhabung kleinster Gasmenge konstruierte Hochvakuumanlage durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 64 auf Seite 116 schematisch dargestellt und wurde bereits bei früheren kinetischen Studien vielfach verwendet und beschrieben.^[23, 24, 26-28] Die Apparatur bestand aus Pyrex-Glas-Rohren mit 5 mm Innendurchmesser. Um Adsorptions- und Materialentgasungsprobleme auszuschließen, wurden fettfreie, mit einem Teflonkern versehene Rotaflor-Hähne der Firma Quickfit verwendet. Bei Verwendung von höhersiedenden Verbindungen wie z. B. **26**, **65** oder Hexamethyldisilazan wurde die gesamte Apparatur mittels eines Heizbandes auf 50°C erwärmt. Mit Hilfe einer Drehschieber-Ölpumpe mit zweistufiger Quecksilberdiffusionspumpe wurde ein Hochvakuum bis zu 2×10^{-4} Torr erzeugt. Zur Vermeidung von Quecksilberdämpfen war dem Pumpenteil eine Kühlfalle (-196°C) nachgeschaltet.

Zur Messung des Vakuums in der Apparatur wurden je nach Meßbereich ein 80 cm langes Hg-Manometer (> 1 Torr), ein 'chell'-Baratron Pressure Transducer (0.1 - 13 Torr) und ein Edwards Speedivac-Meßgerät (Modell 8/2) in Kombination mit einem Pirani Meßkopf (1.0×10^{-4} - 0.1 Torr) verwendet.

Die thermische Umsetzung erfolgte in einem zylinderförmigen Reaktionskolben aus Pyrex-Glas, der sich vollständig in einem Salzbad befand. Der Reaktionskolben konnte zur Untersuchungen zur Oberflächenaktivität von Pyrolysereaktionen gegebenenfalls mit einem Reaktionskolben mit größerem Oberflächen- zu Volumenverhältnis (11.1 cm^{-1}) ausgetauscht werden.

Der Pyrolyseofen bestand aus einem isolierten Edelstahlgefäß, gefüllt mit einem eutektischen Gemisch aus KNO_3 und NaNO_2 (Arbeitsbereich: 150 - 550°C). Zur Vermeidung von Temperaturgradienten wurde die Schmelze stets gerührt. Für die Thermostatisierung wurde ein AEI Widerstandsthermometer-Kontroller verwendet. Die Temperaturmessung selber erfolgte mit einem Pt/Pt-13%Rh-Thermoelement (0°C als Referenztemperatur). Umrechnung der Meßwerte in °C wurde mittels der "Thermocouple Reference Tables" nach ITPS-68 durchgeführt. Die Temperaturschwankungen waren auch langfristig kleiner als 0.1°C.

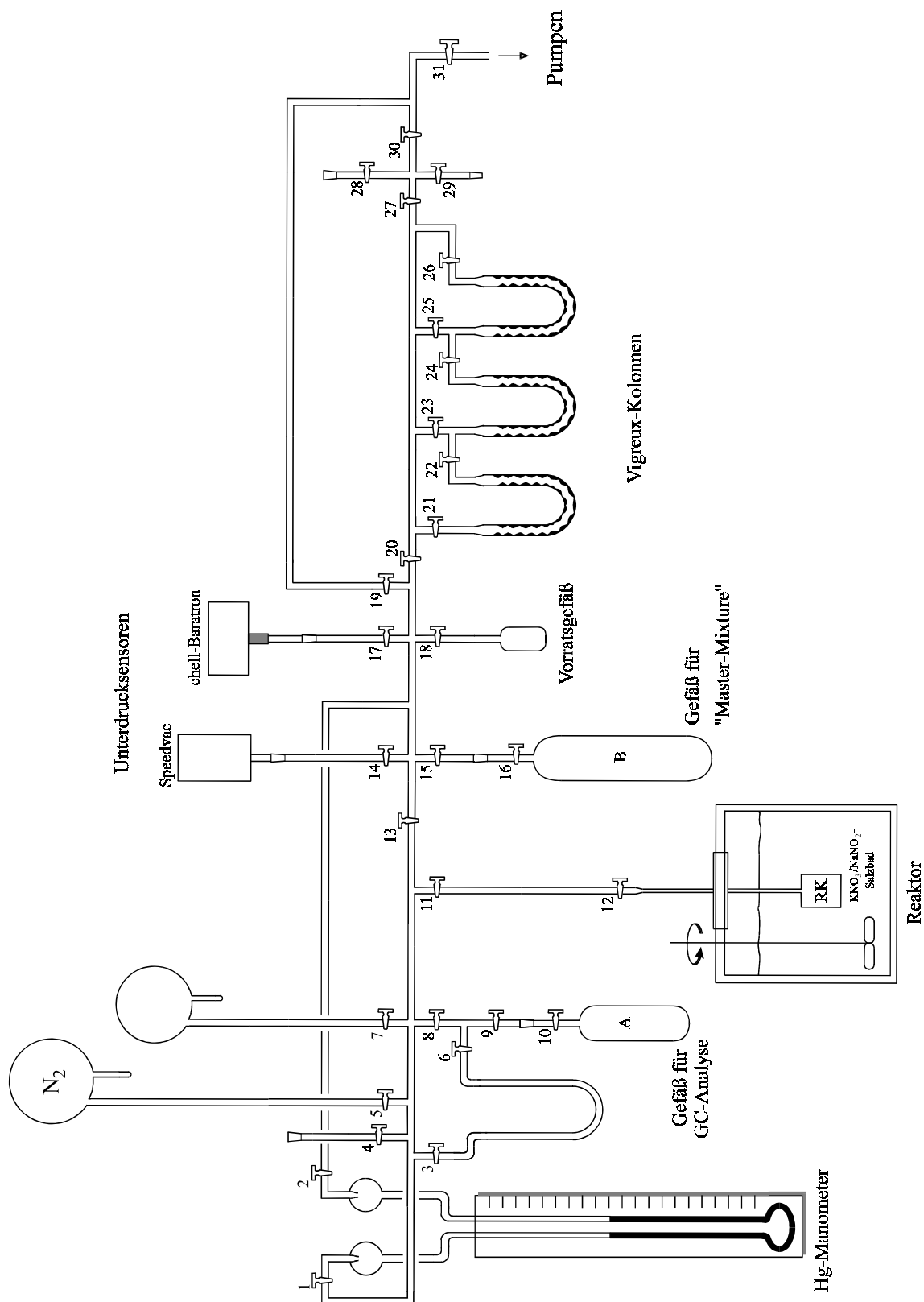


Abbildung 64: Vakuum- und Pyrolyseapparatur

9.3.2 Durchführung der Pyrolysen

Vor dem Einkondensieren der zu untersuchenden Substanzen in das Probengefäß wurde die gesamte Apparatur 1 h mit Hexamethyldisilazan behandelt. Nach jeweils ca. 40 Pyrolysen wurde die Konditionierung wiederholt. Sämtliche Substanzen wurden durch Einfrier/Evakuier/Auftaucyclen entgast. Zur Kontrolle der Massenbilanz während der Pyrolysen wurde *n*-Pentan als internen Standard verwendet. Die Vorratsmischungen aus Cyclopropen und internem Standard wurde mit Stickstoff hoch verdünnt, so daß der tatsächliche Anteil (Partialdruck) an Ausgangsmaterial 2 % betrug.

Zur Durchführung der Pyrolyse wurden ca. 80 Torr vom Vorratsbehälter B („Master Mixture“) in die vorher evakuierten Apparatur eingelassen. Durch kurzzeitiges Öffnen von Hahn 11 und Hahn 12 zum Pyrolyseofen wurde die Reaktion bei einem Druck von ca. 50 Torr gestartet. Zwecks Überprüfung der Massenbilanz wurde vor jeder Pyrolyse vom Restdruck eine Probe der Eduktmischung („Blank Sample“) in das Gefäß A übergeführt und gaschromatisch analysiert. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde Hahn 11 und Hahn 12 kurz geöffnet und in das vorher evakuierte Gefäß A für die gaschromatische Analyse übergeführt. Das Gefäß wurde zur GC-Analyse mit Stickstoff auf 200 Torr verdünnt.

9.3.3 Meßprogramm

Zu dem für jede Substanz durchgeführten Meßprogramm gehörte neben der Bestimmungen der Zeit- und Temperaturabhängigkeit die Untersuchung der Reaktion auf Druckabhängigkeiten und auf heterogene Katalyseeffekte sowie Radikalkettenreaktionen.

Zeitabhängigkeit

Bei jeder gemessenen Temperatur wurden jeweils vier bis acht Pyrolysen und quantitative Messungen ausgeführt. Die Reaktionszeiten wurden so gewählt, daß die erzielten Umsätze zwischen 5 % und 95 % lagen. Zur Vermeidung von systematische Fehlern wurden die Meßzeiten in einer willkürlichen Reihenfolge gewählt.

In den meisten Fällen, vor allem bei Anwesenheit von Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierungen wurde eine zeitabhängige Produktverteilung beobachtet.

Während der Pyrolysen traten Massenverluste durch z. B. Oligomerisierungen oder Adsorption an der Glaswand nur im geringen Umfang auf. Bei **26**, **26**(2-¹³C) und **65** wurden Massenverluste je nach Reaktionszeit zwischen 0.02 % bis 6.8 % festgestellt. Bei **14**, **14**(4,4,4-*d*₃) und **14**(2,3,3-*d*₃) lagen die Massenverluste zwischen 0.5 % und 15 %, bei **35**(2-*d*₁) und **35**(2-¹³C) zwischen 0.4 % und 11.7 %.

Eine Wiederholung einiger Pyrolysen zur Reproduzierbarkeit der Meßdaten ergab eine sehr geringe und innerhalb der Meßgenauigkeit liegende Abweichung von 0.04 % bis 4.8 %.

Druckabhängigkeit

Sämtliche Pyrolysen wurden bei einem Druck von 52 ± 11 Torr durchgeführt. Nach der Lindemann-Theorie^[89, 90] können kleine Moleküle mit weniger als fünf C-Atome eine signifikante Druckabhängigkeit ihrer Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung aufweisen. Bei geringem Druck, dem *fall-off*-Bereich kommt es zu einem drastischen Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit. Das zugrundeliegende Zeitgesetz erster Ordnung verliert seine Gültigkeit und es liegt ein Zeitgesetz zweiter Ordnung vor.

Um sicherzustellen, daß nicht innerhalb des *fall-off*-Bereiches gemessen wurde, wurde die *fall-off*-Grenze durch kinetische Messungen bei geringen Druck und 50 % Umsatz ermittelt. Für **26**^[38] und **65** wurde bei Drücken unter 10 Torr eine signifikante Änderung des Umsatzes festgestellt (siehe Kapitel 10.1.6 auf Seite 155 und 162). Bei **14** liegt die *fall-off*-Grenze bei ca. 40 Torr,^[28] bei **35** unter 15 Torr.^[27]

Prüfung auf oberflächenkatalysierte Effekte und Radikalkettenreaktionen

Untersuchungen auf oberflächenkatalysierte Effekte wurden mit Hilfe eines mit HMDS (Hexamethyldisilazan) behandelten, mit Pyrexglas gepackten Reaktionskolben durchgeführt (Oberflächen-Volumen-Verhältnis: 11.1 cm^{-1}). Pyrolyse von **26** zeigte trotz Desaktivierung des Reaktionskolben mit HMDS die erhöhte Bildung (10 %) von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**75**). Weitere mehrfache Desaktivierung mit HMDS reduzierten die Bildung von **75** auf 4 %. Die Entstehung von **75** ist somit rein oberflächenkatalytischer Natur, und wird nicht durch thermische Isomerisierung hervorgerufen (siehe Anhang auf Seite 150ff).

Bei **65** konnten keine zusätzliche Produkte und keine erhöhten Umsätze im Rahmen der experimentellen Meßgenauigkeit festgestellt werden (siehe Anhang auf Seite 157ff).

Entsprechende Untersuchungen von **14** und **35** wurden bereits früher durchgeführt.^[27, 28] Dabei wurden bei **14** keine oberflächenkatalytischen Effekte beobachtet.^[28] Bei **35** wurde Isopren (**141**) als oberflächenkatalytisch erzeugtes Produkt gefunden.^[27]

Um Aufschluß über das eventuelle Auftreten von Radikalkettenreaktionen zu erhalten, wurden Pyrolysen von **26** und **65** mit 9- bis 16-fachen Überschuß an *cis*-2-Buten (**Z-46**) durchgeführt. Dabei konnten keine innerhalb der Meßgenauigkeit liegenden Abweichungen festgestellt werden. In entsprechenden früher durchgeführten Versuchen mit **14** und **35** konnten gleichfalls keine Radikalkettenreaktionen nachgewiesen werden.^[27, 28]

Temperaturabhängigkeit

Zur Vermeidung von systematischen Fehlern wurden die Meßtemperaturen in einer willkürlichen Reihenfolge gewählt. Dabei wurde in Temperaturintervallen von ca. 10°C über einen Temperaturbereich von 50°C gemessen.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (erster Ordnung) wurden über lineare Regression auf Basis der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Dabei wurde der natürliche Logarithmus der Konzentration vom Cyclopropan: $\ln c$ gegen die Reaktionszeit t aufgetragen.

$$\ln c = k t \quad (a)$$

Überprüfung der Güte der berechneten Werte erfolgte über den Korrelationsfaktor r , wobei $|r| > 0.95$ eine hinreichende Linearität darstellt.^[91] Bei allen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten war der Korrelationsfaktor $|r| > 0.98$. Somit können die sich aus den Steigungen der Geraden ermittelten k -Werte als zuverlässig angesehen werden.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k läßt sich nach der empirischen Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie E_a und der A-Faktor $\lg A$ durch Auftragung von $\ln k$ gegen $1000K/T$ mittels linearer Regression bestimmen.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \lg A - \frac{E_a}{\ln 10 \cdot RT} \quad (b)$$

Auch hierbei lag der Korrelationsfaktor r in der Regel bei $|r| > 0.98$.

Standardmäßig wird die Geschwindigkeitskonstante k bei 500K angegeben. k_{500} läßt sich bequem durch die Arrhenius-Gleichung berechnen.

Durch Umformung der Eyring-Gleichung^[92] (Theorie des Übergangszustandes) wird die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger der Reaktion bzw. einer Teilreaktion berechnet:

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln \frac{A \cdot h}{e \cdot k_b T} \quad (c)$$

h : Planck-Konstante, k_b : Boltzmann-Konstante, R : allgemeine Gaskonstante

Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger wird für $T = 500$ K angegeben.

Auf Basis der Theorie des Übergangszustandes läßt sich aus ΔS^\ddagger bzw. aus dem A-Faktor der Arrhenius-Gleichung feststellen, ob ein loser Übergangszustand ($\Delta S^\ddagger > 0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bzw. $\lg A > 13.5 \text{ s}^{-1}$) oder ein fester Übergangszustand ($\Delta S^\ddagger < 0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bzw. $\lg A < 13.5 \text{ s}^{-1}$) vorliegt.

9.3.4 Quantitative gaschromatische Analysen

Zur quantitativen Analyse der Reaktionsgemische wurde ein FID-Gaschromatograph (Perkin Elmer 8310) verwendet, der mit einem für die Aufnahme der Proben (Gefäß A) speziellen Gaseinlaßventil versehen war. Vor der Messung wurde das Gaseinlaßventil evakuiert. Die Integration und Aufzeichnung der Signale erfolgte mit einem Hewlett Packard Integrator 3380A.

Die Analysen erfolgten bei einem Trägergasdruck (Stickstoff) von 1.75 bar. Zur Trennung der Pyrolysegemische wurden folgende GC-Säulen verwendet:

Tabelle 25

Edukt	Säulentyp	Temperatur/°C
14 (4,4,4- <i>d</i> ₃), 14 (2,3,3- <i>d</i> ₃)	β,β'-ODPN-Porasil C, 5 m	30°C
35 (2- <i>d</i> ₁), 35 (2- ¹³ C)	15% β,β'-ODPN, 60/80 Chrom. W, 6 m	40°C
26 , 65 , 26 (2- ¹³ C)	Cyanosilicon Oil, 4m + 15% OPN, Chrom.P, 6m	50°C
14 + 126 , 14 + <i>E/Z</i> - 127	15% β,β'-ODPN, 60/80 Chrom. W, 6 m und Cyanosilicon Oil, 4m + 15% OPN, Chrom.P, 6m	40°C 50°C

9.3.5 Analyse der isotoopen-markierten Pyrolyseprodukte

Die Menge verschiedener Isotopomere erfolgte bei **14**(4,4,4-*d*₃), **14**(2,3,3-*d*₃) und **35**(2-*d*₁) durch Vergleich der integrierten Protonensignale im ¹H NMR-Spektrum. Dabei wurden die Werte entsprechend dem Deuteriumgehalt der Ausgangsverbindung korrigiert. Bei **14**(4,4,4-*d*₃) und **14**(2,3,3-*d*₃) wurden alle Protonensignale (Position 2: δ = 6.44, Position 3: δ = 0.87, Methylgruppe: δ = 2.14^[28]) mit in die Auswertung einbezogen. Zur Kontrolle der Pyrolysen wurde das thermisch inerte (*d*₃)Methylencyclopropan (**49**(*d*₃))^[28a] als internen Standard verwendet. Bei **35**(2-*d*₁) wurden die Integrationssignale an Position 2 (δ = 6.62^[27, 34]) und an Position 3 (δ = 1.42^[27, 34]) zur Analyse der Isotopomere verwendet. Die beiden Methylgruppen von **35**(2-*d*₁) dienten bei der Analyse als Referenzgröße.

Der Anteil verschiedener Isotopomere der Pyrolysen von **35**(2-¹³C) und **26**(2-¹³C) erfolgte durch Integration von ¹³C NMR-Signalen (2-Pentin (**37**): δ = 74.64(C-2), 80.68(C-3)^[27]; 4-Methyl-2-pentin (**28**): δ = 74.53(C-2), 85.03(C-3)^[25, 50]). Dabei wurden die Integrationswerte entsprechend dem ¹³C-Gehalt (ca. 70 %) der Cyclopropene korrigiert. Zur Kontrolle der Pyrolysen wurde der thermisch inerte Diethylether als interner Standard verwendet.

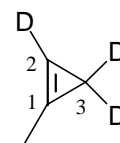
9.4 Identifizierung der Pyrolyseprodukte

Für die Identifizierung der Pyrolyseprodukte wurden zwischen 2 und 4 Pyrolysen mit dem Dampfdruck der unverdünnten Substanz durchgeführt. Die Produkte wurden an einem Kühlfinger bei -196°C ausgefroren, in CDCl₃ aufgenommen und durch ¹H NMR- und, soweit möglich, durch ¹³C NMR-Spektroskopie identifiziert. Zusätzlich erfolgte die Identifizierung besonders bei Produkten mit geringem Produktanteil durch Vergleich der Retentionszeiten von authentischen und vollständig charakterisierten Proben auf zwei unterschiedlichen GC-Säulen.

9.4.1 Pyrolyse von **14**(4,4,4- d_3)

1-Methyl-(2,3,3- d_3)cyclopropen (**14**(2,3,3- d_3))^[85]:

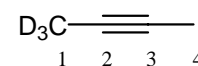
^1H NMR (399.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.17$ (ps s, 3H, CH_3).



14(2,3,3- d_3)

2-(1,1,1- d_3)Butin (**15**(1,1,1- d_3)):

^1H NMR (399.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.75$ (ps s, 3H, 4-H).



15(1,1,1- d_3)

Die ^1H NMR-Daten stimmen mit dem hergestellten **15**(1,1,1- d_3) sowie mit den literaturbekannten Werten der unmarkierten Verbindung **15** überein.^[93]

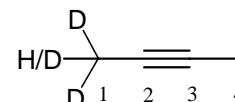
1,3-(1,1,2- d_3)Butadien (**16**(1,1,2- d_3)) und 1,2-(d_3)Butadien (**17**(d_3)) wurden durch Vergleich der Retentionszeiten mit den entsprechenden authentischen, nicht markierten Verbindungen identifiziert.

9.4.2 Pyrolyse von **14**(2,3,3- d_3)

Während der Pyrolyse entstanden fünf verschiedene Isotopomere von **14**, so daß im ^1H NMR-Spektrum nicht zwischen ihnen unterschieden werden konnte.

2-[1- $d_{2,3}$]Butin (**15**(1- $d_{2,3}$))^[85]:

^1H NMR (399.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.73$ (m, 1-H/4-H).



Die ^1H NMR-Daten stimmen relativ gut mit dem hergestellten **15**(1,1,1- d_3) sowie mit den literaturbekannten Werten der unmarkierten Verbindung **15** überein.^[93]

15(1- $d_{2,3}$)

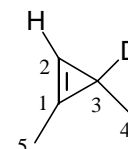
1,3-[$d_{2,3}$]Butadien (**16**($d_{2,3}$)) und 1,2-[$d_{2,3}$]Butadien (**17**($d_{2,3}$)) wurden durch Vergleich der Retentionszeiten mit den entsprechenden authentischen, nicht markierten Verbindungen identifiziert.

9.4.3 Pyrolyse von 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (**35**(2- d_1))

1,3-Dimethyl-(3- d_1)cyclopropen (**35**(3- d_1))^[85]:

^1H NMR (399.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.62$ (s, 1H, 2-H).

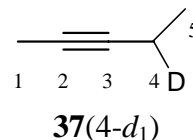
Die übrigen Protonensignale überlagern sich mit dem Isotopomer **35**(2- d_1).



35(3- d_1)

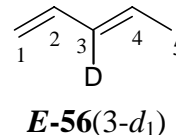
2-(4- d_1)Pentin (**37**(4- d_1)):

^1H NMR (399.6 MHz, CDCl_3): δ = 1.10 (m, 3H, 5-H), 1.78 (m, 3H, 1-H), 2.14 (qq, $^3J_{4,5}$ = 7.7, $^5J_{4,1}$ = 2.6 Hz, 1H, 4-H).



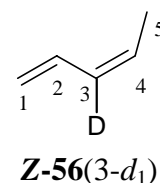
E-1,3-[3- d_1]Pentadien (**E-56**(3- d_1)):

^1H NMR (399.6 MHz, CDCl_3): δ = 1.76 (m, 3H, 5-H), 4.94 (d, $^3J_{1a,2}$ = 9.9 Hz, 1H, 1- H_a), 5.07 (d, $^3J_{1b,2}$ = 16.9 Hz, 1H, 1- H_b), 5.70 (m, 1H, 4-H), 6.30 (m, 1H, 2-H).



Z-1,3-[3- d_1]Pentadien (**Z-56**(3- d_1)):

^1H NMR (399.6 MHz, CDCl_3): δ = 1.77 (m, 3H, 5-H), 5.10 (m, 1H, 1- H_a), 5.18 (d, $^3J_{1b,2}$ = 15.0 Hz, 1H, 1- H_b), 5.52 (m, 1H, 4-H), 6.67 (m, 1H, 2-H).



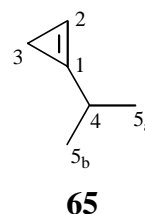
Die ^1H NMR-Daten stimmen gut mit den nicht markierten, literaturbekannten Werten überein.^[27, 94-96]

2,3-(2- d_1)Pentadien (**57**(2- d_2)) wurde durch Vergleich der Retentionszeit der entsprechenden authentischen, unmarkierten Verbindung identifiziert.

9.4.4 Pyrolyse von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**)

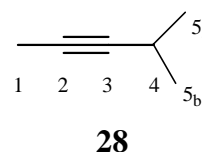
1-Isopropylcyclopropen (**65**):

^1H NMR (249.9 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (d, $^3J_{3,2}$ = 1.8 Hz, 2H, 3-H), 1.14 (d, $^3J_{5,4}$ = 6.9 Hz, 6H, 5-H), 2.72 (m, 1H, 4-H), 6.37 (m, 1H, 2-H).



4-Methyl-2-pentin (**28**):

^1H NMR (249.9 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 (d, $^3J_{5,4}$ = 6.9 Hz, 6H, 5-H), 1.78 (br s, 3H, 1-H), 2.50 (septett q, $^3J_{4,5}$ = 6.9, $^5J_{4,1}$ = 2.3 Hz, 1H, 4-H).

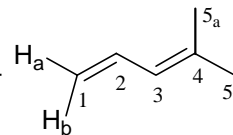


^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3): δ = 3.57 (q, C-1), 20.65 (d, C-4), 23.49 (q, C-5), 74.53 (s, C-2), 85.03 (s, C-3).

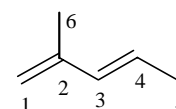
4-Methyl-1,3-pentadien (**78**):

^1H NMR (249.9 MHz, CDCl_3): δ = 1.76, 1.78 (br s, 6H, 5-H), 4.95 (d, $^3J_{1a,2} = 9.8$ Hz, 1H, 1- H_a), 5.06 (d, $^3J_{1b,2} = 16.8$ Hz, 1H, 1- H_b), 5.85 (d, $^3J_{3,2} = 10.9$ Hz, 1H, 3-H), 6.56 (ddd, $^3J_{2,1b} = 16.8$, $^3J_{2,1a} = 10.6$, $^3J_{2,3} = 10.6$ Hz, 1H, 2-H).

^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3): δ = 18.38, 26.05 (q, C-5), 114.27 (t, C-1), 126.01 (d, C-3), 133.55 (d, C-2), 136.09 (s, C-4).

**78***E*-2-Methyl-1,3-pentadien (**E-77**):

^1H NMR (249.9 MHz, CDCl_3): δ = 1.76 (br s, 3H, 5-H), 1.82 (br s, 3H, 6-H), 4.84 (br s, 2H, 1-H), 5.68 (dq, $^3J_{4,3} = 15.6$, $^3J_{4,5} = 6.6$ Hz, 1H, 4-H), 6.16 (m, 1H, 3-H).

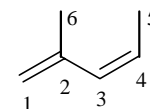
**E-77**

^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3): δ = 18.28, 18.82 (q, C-5, C-6), 114.01 (t, C-1), 125.62 (d, C-4), 134.25 (d, C-3), 142.23 (s, C-2).

Z-2-Methyl-1,3-pentadien (**Z-77**):

^1H NMR (249.9 MHz, CDCl_3): δ = 1.82 (m, 3H, 5-H), 1.89 (m, 3H, 6-H), 5.52 (dq, $^3J_{4,3} = 11.7$, $^3J_{4,5} = 7.2$ Hz, 1H, 4-H).

Die Protonen 1-H und 3-H konnten aufgrund von Überlagerungen mit anderen Protonensignalen nicht gefunden werden.

**Z-77**

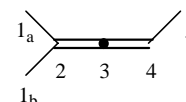
^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3): δ = 14.70 (q, C-6), 115.21 (t, C-1), 125.66 (d, C-4), 131.83 (d, C-3).

Die Signale von C-2 und C-5 konnten im Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden.

2-Methyl-2,3-pentadien (**73**):

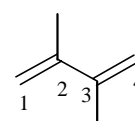
^1H NMR (249.9 MHz, CDCl_3): δ = 1.67 (d, $^5J_{1/2,4} = 2.9$ Hz, 6H, 1-H/2-H).

Die Protonen 4-H und 5-H konnten aufgrund von Überlagerungen mit anderen Protonensignalen nicht gefunden werden.

**73**2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**75**):

^1H NMR (249.9 MHz, CDCl_3): δ = 1.92 (s, 6H, CH_3).

Die Protonen 1-H und 4-H konnten aufgrund von Überlagerungen mit anderen Protonensignalen nicht gefunden werden.

**75**

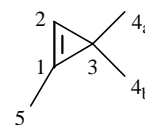
Die NMR-Daten stimmen mit denen der hergestellten Substanzen (**28**, **Z-77**, **73** und im

Versuch 9 (Seite 107) hergestellten **65**) und mit den Literaturwerten überein.^[25, 38, 50]

9.4.5 Pyrolyse von 1-Isopropylcyclopropen (**65**)

1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**):

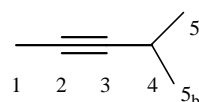
^1H NMR (249.9 MHz, CDCl_3): δ = 1.09 (d, $^4J_{4,2}$ = 0.7 Hz, 6H, 4-H), 2.04 (d, $^4J_{5,2}$ = 1.0 Hz, 3H, 5-H), 6.75 (m, 1H, 2-H).



26

4-Methyl-2-pentin (**28**):

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 (d, $^3J_{5,4}$ = 6.9 Hz, 6H, 5-H), 1.78 (d, $^5J_{1,4}$ = 2.4 Hz, 3H, 1-H), 2.50 (m, 1H, 4-H).



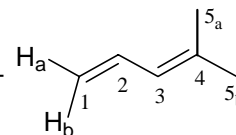
28

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 3.59 (q, C-1), 20.66 (d, C-4), 23.50 (q, C-5), 74.55 (s, C-2), 85.05 (s, C-3).

4-Methyl-1,3-pentadien (**78**):

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.76, 1.78 (m, 6H, 5-H), 4.95 (dd, $^3J_{1a,2}$ = 10.4, $^4J_{1a,3}$ = 1.2 Hz, 1H, 1- H_a), 5.06 (d, $^3J_{1b,2}$ = 16.8 Hz, 1H, 1- H_b), 5.85 (dd, $^3J_{3,2}$ = 10.6, $^3J_{3,1a}$ = 1.2 Hz, 1H, 3-H), 6.55 (ddd, $^3J_{2,1b}$ = 16.8, $^3J_{2,1a}$ = 10.6, $^3J_{2,3}$ = 10.6 Hz, 1H, 2-H).

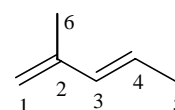
^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 18.38, 26.05 (q, C-5), 114.27 (t, C-1), 126.01 (d, C-3), 133.55 (d, C-2), 136.09 (s, C-4).



78

E-2-Methyl-1,3-pentadien (**E-77**):

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.77 (m, 3H, 5-H), 1.83 (s, 3H, 6-H), 4.84 (s, 2H, 1-H), 5.68 (dq, $^3J_{4,3}$ = 15.6, $^3J_{4,5}$ = 6.7 Hz, 1H, 4-H), 6.15 (m, 1H, 3-H).

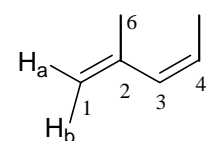


E-77

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 18.28, 18.82 (q, C-5, C-6), 114.01 (t, C-1), 125.62 (d, C-4), 134.25 (d, C-3), 142.23 (s, C-2).

Z-2-Methyl-1,3-pentadien (**Z-77**):

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.82 (dd, $^3J_{5,4}$ = 7.2, $^4J_{5,3}$ = 1.8 Hz, 3H, 5-H), 1.89 (br s, 3H, 6-H), 4.85 (ps s, 1H, 1- H_a), 4.97 (ps s, 1H, 1- H_b), 5.52 (dq, $^3J_{4,3}$ = 11.7, $^3J_{4,5}$ = 7.2 Hz, 1H, 4-H), 5.85 (d, $^3J_{3,4}$ = 11.7 Hz, 1H, 3-H).



Z-77

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 14.69 (q, C-6), 23.46 (q, C-5), 115.20 (t, C-1), 125.65 (d, C-4), 131.82 (d, C-3), 141.79 (s, C-2).

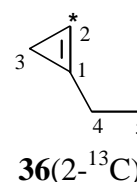
Die NMR-Signale von 4-Methyl-1,2-pentadien (**74**) und Z-1,4-Hexadien (**Z-76**) konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Durch Vergleich der Retentionszeiten der authentischen Verbindungen wurden **74** und **Z-76** als Pyrolyseprodukte jedoch identifiziert.

Die NMR-Daten stimmen mit denen der hergestellten Substanzen (**28**, **Z-77** und im Versuch 8 (Seite 107) hergestellten **26**) und mit den Literaturwerten überein.^[25, 38, 50]

9.4.6 Pyrolyse von 1,3-Dimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropen (**35**(2- ^{13}C))

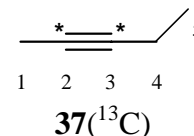
1-Ethyl-[2- ^{13}C]cyclopropen (**36**(2- ^{13}C)):

^{13}C NMR (100.4 MHz, CDCl_3): δ = 97.17 (d, C-2).



2-[^{13}C]Pentin (**37**(^{13}C)):

^1H NMR (399.6 MHz, CDCl_3): δ = 1.11 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.5 Hz, 3H, 5-H, 2- ^{13}C -Isotopomer), 1.11 (td, $^3J_{5,4}$ = 7.5, $^3J_{5,^{13}\text{C}-3}$ = 6.6 Hz, 3H, 5-H, 3- ^{13}C -Isotopomer), 1.78 (m, 3H, 1-H), 2.14 (m, 2H, 4-H).

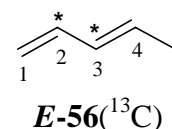


^{13}C NMR (100.4 MHz, CDCl_3): δ = 3.29 (q, C-1), 12.27 (t, C-4), 14.16 (q, C-5), 74.59 (s, C-2), 80.61 (s, C-3).

^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3 , ^1H -Kopplung): δ = 3.29 (qt, $^1J_{1,\text{H}}$ = 130.7, $^4J_{1,4-\text{H}}$ = 5.9 Hz, C-1), 12.18 (m, C-4), 14.16 (qt, $^1J_{5,\text{H}}$ = 129.5, $^2J_{5,4-\text{H}}$ = 1.7 Hz, C-5), 74.59 (qt, $^2J_{2,1-\text{H}}$ = 10.3, $^3J_{2,4-\text{H}}$ = 4.0 Hz, C-2), 80.62 (tqq, $^2J_{3,4-\text{H}}$ = 10.1, $^3J_{3,5-\text{H}}$ = 6.5, $^3J_{3,1-\text{H}}$ = 4.4 Hz, C-3).

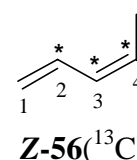
E-1,3-[^{13}C]Pentadien (**E-56**(^{13}C)):

^{13}C NMR (100.4 MHz, CDCl_3): δ = 18.19 (q, C-5), 114.27 (t, C-1), 129.96 (d, C-4), 132.30 (d, C-3), 137.09 (d, C-2).



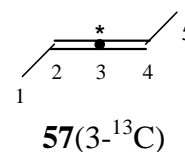
Z-1,3-[^{13}C]Pentadien (**Z-56**(^{13}C)):

^{13}C NMR (100.4 MHz, CDCl_3): δ = 126.71 (d, C-4), 129.96 (d, C-3), 131.88 (d, C-2).



2,3-[3- ^{13}C]Pentadien (**57**(3- ^{13}C)):

^{13}C NMR (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 205.44$ (s, C-3).



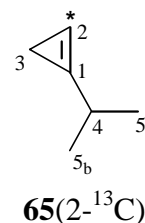
Im ^1H NMR-Spektrum konnte nur das Hauptprodukt der Pyrolyse 2-[^{13}C]Pentin (**37**(^{13}C)) analysiert werden. Die anderen Produkte lagen in zu geringer Konzentration für die ^1H NMR-Analyse vor. Bei der ^{13}C NMR-Analyse wurde mit hoher Pulsanzahl gemessen, so daß alle Pyrolyseprodukte bzw. die zugehörigen ^{13}C -Atome gefunden werden konnte.

Die NMR-Daten stimmen gut mit denjenigen der nicht markierten, literaturbekannten Substanzen überein.^[27, 94-96]

9.4.7 Pyrolyse von 1,3,3-Trimethyl-[2- ^{13}C]cyclopropen (**26**(2- ^{13}C))

1-[2- ^{13}C]Isopropylcyclopropen (**65**(2- ^{13}C)):

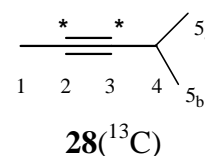
^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 96.00$ (d, C-2).



4-Methyl-2-[^{13}C]pentin (**28**(^{13}C)):

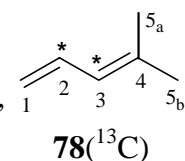
^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.47$ (q, C-1), 20.56 (d, C-4), 23.40 (q, C-5), 74.57 (s, C-2), 85.15 (s, C-3).

^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3 , ^1H -Kopplung): $\delta = 74.57$ (qd, $^2J_{2,1-\text{H}} = 10.2$, $^3J_{2,4-\text{H}} = 3.3$ Hz, C-2), 85.15 (m, C-3).



4-Methyl-1,3-[^{13}C]pentadien (**78**(^{13}C)):

^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.30$, 26.00 (q, C-5), 114.18 (t, C-1), 125.92 (d, C-3), 133.45 (d, C-2), 136.00 (s, C-4).



E-2-Methyl-1,3-[3- ^{13}C]pentadien (**E-77**(3- ^{13}C)):

^{13}C NMR (62.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.18$ (q, C-5/C-6), 18.69 (qd, $^3J_{5/6, ^{13}\text{C}-3} = 3.0$ Hz, C-5/C-6), 113.90 (t, C-1), 125.49 (d, C-4), 134.15 (d, C-3), 142.18 (s, C-2).

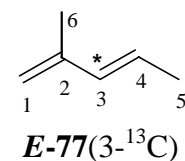


Tabelle 26: Retentionszeiten der untersuchten Substanzen

Substanz	Retentionszeiten/min	Retentionszeiten/min
	ODPN,Chrom.W -Säule Säulendruck 1.75 bar	Cyanosilicon + OPN Säulendruck 1.75 bar
Ethen (126)	3.07	5.45
Z-2-Buten (Z-127)	4.52	6.77
E-2-Buten (Z-127)	4.45	8.08
1-Methylcyclopropan (14)	5.89	9.77
Methylencyclopropan (49)	6.29	10.54
2,2-Dimethyl-1-methylencyclopropan (129)	6.48	12.69
1,3-Butadien (16)	10.27	12.35
1,2-Butadien (17)	10.89	13.82
1-Isopropylidencyclopropan (128)	12.12	22.30
1-Ethyliden-2,2-dimethyl-3-methylcyclopropan (131)	12.55	nicht detektiert
2-Butin (15)	13.82	28.51
Z-2,3-Dimethyl-1-isopropyliden-cyclopropan (Z-130)	13.50	30.10
E-2,3-Dimethyl-1-isopropyliden-cyclopropan (E-130)	20.60	47.07

*Pyrolyse von 1-Methylcyclopropan (**14**) in Gegenwart von Ethen (**126**):*

Neben den bekannten Pyrolyseprodukten^[28] 2-Butin (**15**), 1,3-Butadien (**16**) und 1,2-Butadien (**17**) konnte das Abfangprodukt 1-Isopropylidencyclopropan (**128**) nachgewiesen werden. Das aus **128** entstehende 2,2-Dimethyl-1-methylencyclopropan (**129**) konnte aufgrund von Überlappungen mit anderen GC-Peaks nicht nachgewiesen werden.

*Pyrolyse von 1-Methylcyclopropan (**14**) in Gegenwart von E/Z-Buten (**E/Z-130**):*

Die bekannten Pyrolyseprodukten^[28] 2-Butin (**15**), 1,3-Butadien (**16**) und 1,2-Butadien (**17**) konnten nachgewiesen werden. Aufgrund der Vielzahl der GC-Signale kam es zu Überlappung von einigen GC-Peaks, so daß die potentiellen Abfangprodukte nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten.

9.5 Reaktionskinetische Modellierung

Eine einfache Bestimmung der Produktgeschwindigkeitskonstanten k_{1-14} nach der integrativen Methode war aufgrund der zeitabhängigen Produktverteilung durch die Cyclopropan-Cyclopropan-Isomerisierung nicht möglich.

9.5.1 Pyrolyse von **26** und **65**

Anhand der Pyrolyse von **26** und **65** in Abbildung 65 wird deutlich, daß das untersuchte kinetische System sehr komplex ist. Während der Pyrolyse entsteht zum einem das entsprechende isomere Cyclopropen, welches wiederum pyrolysiert. Zum anderen befinden sich die Diene **Z-77** und **78** im Gleichgewicht,^[44] was die Analyse der kinetischen Daten erschwert.

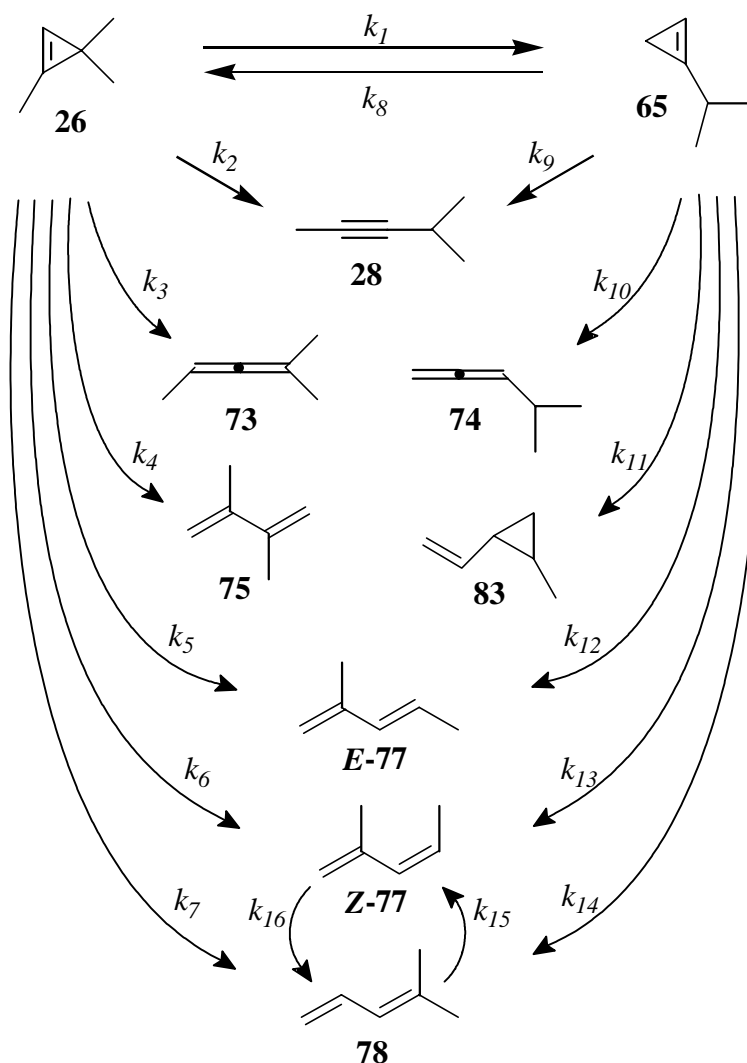


Abbildung 65: Modelliertes kinetisches System

Deshalb wurden die kinetischen Parameter der Pyrolyseprodukte mit Hilfe von computergestützten Simulationsberechnungen bestimmt, wobei mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{1-16} die Konzentrationen des Pyrolysats bei einer bestimmten Reaktionszeit berechnet wird. Die Konzentrationen werden auf Grundlage folgender Gleichungen berechnet:

1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**):

$$-\frac{dc_{26}}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6 + k_7)c_{26} - k_8c_{65} \quad (d)$$

1-Isopropylcyclopropen (**65**):

$$-\frac{dc_{65}}{dt} = (k_8 + k_9 + k_{10} + k_{11} + k_{12} + k_{13} + k_{14})c_{65} - k_1c_{26} \quad (e)$$

$$4\text{-Methyl-2-pentin (**28**):} \quad \frac{dc_{28}}{dt} = k_2c_{26} + k_9c_{65} \quad (f)$$

$$2\text{-Methyl-2,3-pentadien (**73**):} \quad \frac{dc_{73}}{dt} = k_3c_{26} \quad (g)$$

$$4\text{-Methyl-1,2-pentadien (**74**):} \quad \frac{dc_{74}}{dt} = k_{10}c_{65} \quad (h)$$

$$2,3\text{-Dimethyl-1,3-butadien (**75**):} \quad \frac{dc_{75}}{dt} = k_4c_{26} \quad (i)$$

$$1\text{-Ethenyl-2-methylcyclopropan (**83**):} \quad \frac{dc_{83}}{dt} = k_{11}c_{65} \quad (j)$$

$$E\text{-2-Methyl-1,3-pentadien (**E-77**):} \quad \frac{dc_{E-77}}{dt} = k_5c_{26} + k_{12}c_{65} \quad (k)$$

$$Z\text{-2-Methyl-1,3-pentadien (**Z-77**):} \quad \frac{dc_{Z-77}}{dt} = k_6c_{26} + k_{13}c_{65} + k_{15}c_{78} - k_{16}c_{Z-77} \quad (l)$$

$$4\text{-Methyl-1,3-pentadien (**78**):} \quad \frac{dc_{78}}{dt} = k_7c_{26} + k_{14}c_{65} + k_{16}c_{Z-77} - k_{15}c_{78} \quad (m)$$

Diese Gleichungen stellen aufgrund der stark unterschiedlichen k -Werte ein steifes Differentialgleichungssystem dar,^[97a] welches in diesem Fall sowohl numerisch mit Hilfe des Verfahrens nach Gear,^[97] als auch algebraisch gelöst werden kann.

Das numerische Verfahren nach Gear wurde mit Hilfe der NAG-Bibliothek^[98] in FORTRAN77 unter UNIX implementiert. Für das kinetische System in Abbildung 65 wurde das numerische Verfahren zur Vorooptimierung der Geschwindigkeitskonstanten k_{1-14} verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{15} und k_{16} des Diengleichgewichtes (**Z-77** und **78**) sind literaturbekannt.^[44]

Algebraisch wurden die Gleichungen in Form der Funktion $c(t)$ mit Hilfe des Mathematikprogrammes Maple^[99] gelöst. Die komplexen Lösungsgleichungen (sie würden mehrere Seiten füllen und sind deshalb hier nicht aufgeführt) wurden in PASCAL mit Hilfe der Delphi-Programmentwicklung^[72] implementiert. Das Programm^[33] erlaubt zusätzlich für die kinetische Modellierung wichtige graphische Kontrolle der Güte der optimierten Geschwindigkeitskonstanten.

Zur Durchführung der Optimierung gibt man die experimentell ermittelten Konzentrationen des Pyrolysats sowie die Geschwindigkeitskonstanten k_{1-14} vor und läßt die Produktkonzentrationen vom Programm berechnen. Durch einen Vergleich der experimentell gemessenen und berechneten Konzentrationen konnte durch ständige Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten k_{1-14} eine größtmögliche Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Konzentrationen erzielt werden. Als Maß für die Güte der berechneten Werte wurde die Summe der Fehlerquadrate $\sum x^2$ zwischen beobachteten und berechneten Konzentrationen verwendet. Es wurde versucht, die Werte k_{1-14} dahin zu verändern, daß $\sum x^2$ gegen ein Minimum konvergiert.

Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten müssen trotzdem kritisch betrachtet werden. Ein Fehler der Werte k_{1-14} kann nur in Form von $\sum x^2$ angegeben werden und nicht durch einen absoluten Fehlerbetrag. Die Fehler der Geschwindigkeitskonstanten lassen sich außerdem aus dem Fehlerbetrag der aus den k -Werten ermittelten Arrhenius-Gleichungen abschätzen.

Zur Bestimmung der Startgeschwindigkeitskonstanten k_{1-14} wurden die Produktkonzentrationen des Pyrolysats gegen die Reaktionszeit $t = 0$ extrapoliert, und dann mit der bekannten Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Cyclopropens multipliziert.

9.5.2 Pyrolyse von **14**(4,4,4- d_3) und **14**(2,3,3- d_3)

Die reaktionskinetische Modellierung der Pyrolysereaktionen von **14**(4,4,4- d_3) und **14**(2,3,3- d_3) wurden analog durchgeführt. Mit

$$k_{5-7,12-16} = 0.0 \text{ s}^{-1} \quad (\text{n})$$

wurden die in Abbildung 65 nicht verwendeten Reaktionspfade nicht in die Optimierung einbezogen. Da bei der Pyrolyse von **14**(2,3,3- d_3) zwischen den Isotopomeren nicht unterschieden werden konnte, wurde eine Modellierung nur ausgehend von **14**(4,4,4- d_3) durchgeführt und entsprechende Werte der Pyrolyse von **14**(2,3,3- d_3) abgeschätzt.

9.5.3 Pyrolyse von **35**(2- d_1) zur Bestimmung des Isotopeneffektes

Kinetische Modellierung von **35**(2- d_1) gestaltete sich weitaus schwieriger, da sich

insgesamt drei isomere Cyclopropene bilden.

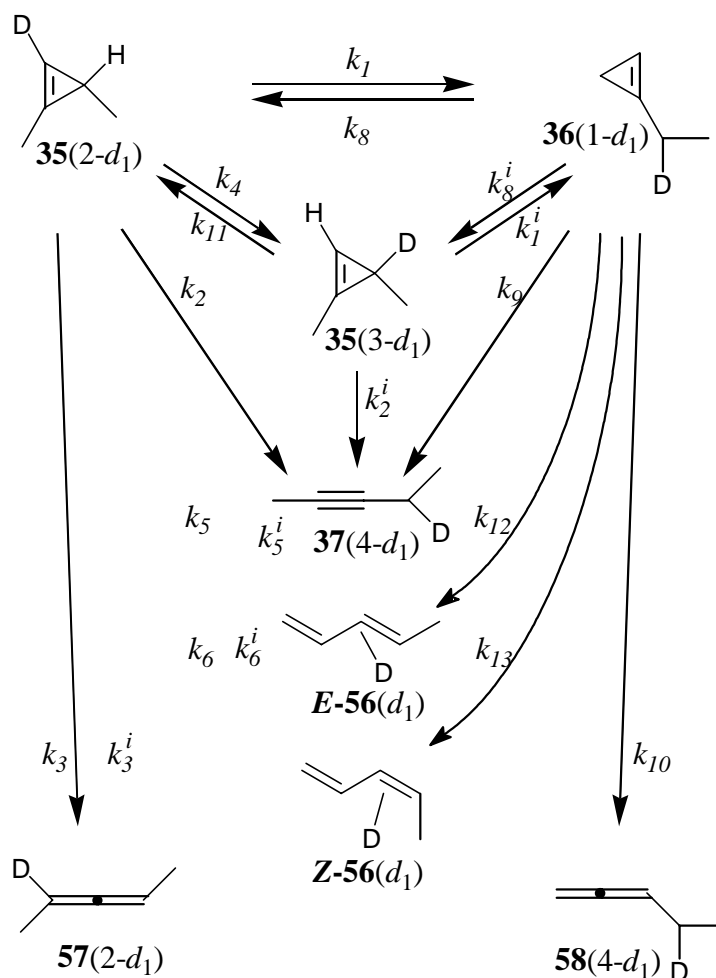


Abbildung 66: Kinetisches System der Pyrolyse von 35(2-d₁)

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{35,36}$ der Pyrolyse der unmarkierten Cyclopropene **35** und **36** sind bekannt,^[27] so daß die Geschwindigkeitskonstanten $k_{1-6,8-13}$ durch entsprechende Modifikationen von $k_{35,36}$ unter Einbeziehung des Isotopenfaktors $f = k_H/k_D$ erhalten wird. Die Modellierung des kinetischen Systems zur Bestimmung des Isotopenfaktors f war nur numerisch nach der Methode von *Gear* möglich.

9.6 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zur Bildung des Vinylidens

Mit den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{1-14} lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b zur Vinylidenbildung bestimmen.

Die Bildung der Cyclopropene **106** und **108** sowie des Alkins **109** erfolgen über das Vinyliden-Intermediate **107**. Man kann daher aus dem bekannten Reaktionsschema (siehe auch Abbildung 65 auf Seite 129)

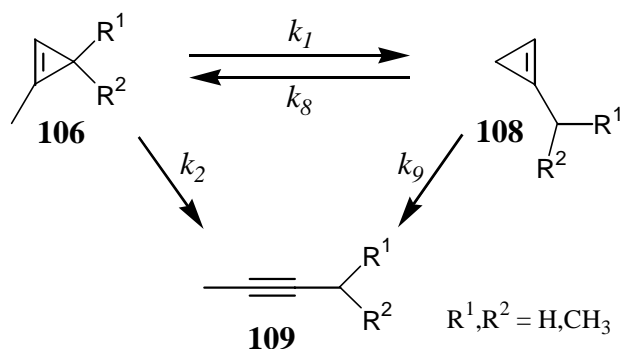


Abbildung 67: Kinetisches System der am Vinyliden **107** beteiligten Verbindungen

ein Reaktionsschema unter Einbeziehung des Vinyliden **107** formulieren, wobei jedem auftretenden Teilschritt eine neue, individuelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zugeordnet wird:

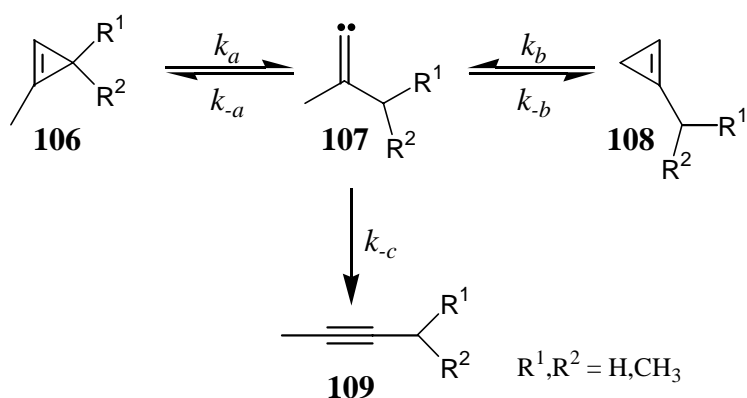


Abbildung 68: Kinetisches System der Vinyliden-Isomerisierung von **107**

Mit folgendem Ansatz (Stationaritätsprinzip) lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b sowie das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{-a} , k_{-b} und k_{-c} untereinander bestimmen:

Für $t = 0$ gilt für die Pyrolyse von **106** zum Cyclopropen **108** (nach Abbildung 67):

$$\frac{dc_{108}}{dt} = k_1 c_{106} \quad (\text{o})$$

Für die Bildung von **108** aus dem Vinyliden **107** (ersichtlich aus Abbildung 68) gilt ebenfalls:

$$\frac{dc_{108}}{dt} = k_{-b} c_{107} \quad (\text{p})$$

Das Vinyliden-Intermediat **107** entsteht aus **106** und reagiert sofort weiter, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von **107** Null ist (stationärer Zustand):

$$\frac{dc_{107}}{dt} = k_a c_{106} - (k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}) c_{107} = 0 \quad (\text{q})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{c_{106}} = \frac{k_a}{(k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}) c_{107}} \quad (\text{r})$$

Aus Gleichung (o) folgt für k_l :

$$k_l = \frac{1}{c_{106}} \frac{dc_{108}}{dt} \quad (\text{s})$$

Einsetzen von Gleichung (p) und (r) in Gleichung (s) ergibt für k_l :

$$k_l = k_a \frac{k_{-b}}{k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}} \quad (\text{t})$$

Man erhält somit eine direkte Beziehung zwischen k_l und k_a .

Für die Bildung des Alkins **109** während der Pyrolyse von **106** geht man analog vor und erhält für k_2 :

$$k_2 = k_a \frac{k_{-c}}{k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}} \quad (\text{u})$$

Bei der Pyrolyse von **108** ergeben sich für die Bildung des Cyclopropens **106** und des Alkins **109** folgende Gleichungen für k_8 und k_9 :

$$k_8 = k_b \frac{k_{-a}}{k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}} \quad (\text{v})$$

$$k_9 = k_b \frac{k_{-c}}{k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}} \quad (\text{w})$$

Nimmt man den Quotienten von Gleichung (v) und (w), so läßt sich der Ausdruck “ $k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}$ ” kürzen, und man erhält für r_l :

$$r_l = \frac{k_{-a}}{k_{-c}} = \frac{k_8}{k_9} \quad (\text{x})$$

r_2 ergibt sich aus Gleichung (t) und (u):

$$r_2 = \frac{k_{-b}}{k_{-c}} = \frac{k_l}{k_2} \quad (\text{y})$$

k_a läßt sich nach Umformung von Gleichung (u) und durch Verwendung von r_l und r_2 bestimmen:

$$k_a = k_2(1 + r_1 + r_2) = k_2 \left(1 + \frac{k_8}{k_9} + \frac{k_1}{k_2} \right) \quad (z)$$

Ebenso erhält man mit Hilfe von Gleichung (w) k_b :

$$k_b = k_9(1 + r_1 + r_2) = k_9 \left(1 + \frac{k_8}{k_9} + \frac{k_1}{k_2} \right) \quad (aa)$$

Das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k_a , k_b und k_c entspricht dem Verhältnis zwischen r_1 , r_2 und $(k_c/k_c) = 1$:

$$k_a : k_b : k_c = r_1 : r_2 : 1 \quad (bb)$$

Die Absolutbeträge von k_a , k_b und k_c lassen sich aus diesem kinetischen System nicht ermitteln.

9.7 Theoretische Untersuchungen der Pyrolysereaktionen

Die potentiell an den Pyrolysereaktionen beteiligten Verbindungen und Übergangszustände werden mit Hilfe von semiempirischen Methoden (PM3) voroptimiert. Gegebenenfalls wird danach mit der Hartree-Fock-Methode (HF) weiter optimiert. Die eigentliche Geometrieoptimierung erfolgt mit der Dichte-Funktional-Methode B3LYP^[59, 100] mit dem Gauss-Basissatz 6-31G(d). Anschließend wird eine Frequenzberechnung durchgeführt. Sämtliche daraus resultierende Energien sind um die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) korrigiert. Stabile Verbindungen besitzen keine imaginäre Frequenzen und stellen ein Minimum auf der Energiehyperfläche dar. Strukturen von Übergangszuständen besitzen eine imaginäre Frequenz, d. h. sie stellen einen Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche dar. Mit Hilfe von Intrinsic-Reaction-Coordinates Berechnungen (IRC) wird überprüft, ob Strukturen von Übergangszuständen auch tatsächlich einem Übergangszustand einer Reaktion zwischen zwei stabilen Verbindungen entspricht.

Ausgehend von den Frequenzberechnungen werden Geometrieoptimierungen auf dem B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau sowie Single-Point Berechnungen (SP) mit der Coupled Cluster Methode auf CCSD(T)/6-31G(d)-Niveau durchgeführt.

Thermisch korrigierte Frequenzberechnungen werden entsprechend den Pyrolysebedingungen bei $T = 500$ K und $p = 50$ Torr durchgeführt. Dabei werden die Schwingungsfrequenzen und Energien entsprechend Lit.^[101, 102] skaliert. Die Energien aus den thermisch korrigierten Frequenzberechnungen unterscheiden sich nur weniger als $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ von den thermisch nicht korrigierten Rechnungen. Daher sind thermisch korrigierte Frequenzberechnungen nur in Einzelfällen durchgeführt worden.

Sämtliche *ab initio*- und DFT-Rechnungen erfolgten mit Hilfe des GAUSSIAN 94-Programmpakets^[60].

10. Anhang

Im ersten Abschnitt sind sämtliche Pyrolyseergebnisse tabellarisch aufgeführt. Für jede Pyrolyse sind die durch GC-Analyse erhaltenen Konzentrationen der beteiligten Reaktanden sowie die entsprechenden Produktzusammensetzungen wiedergegeben.

Für jede untersuchte Cyclopropen-Isomerisierung sind die Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Meßtemperaturen sowie die daraus resultierenden Arrheniusparameter tabellarisch dargestellt.

Die durch kinetische Reaktionsmodellierung erhaltenen Produktgeschwindigkeitskonstanten sowie die entsprechenden Arrhenius-Parameter sind anschließend aufgeführt.

In den meisten Fällen konnten mit Hilfe des Stationaritätsprinzips die kinetischen Daten der Vinylidenbildung ausgehend vom Cyclopropen ermittelt werden, die in Detail wiedergegeben werden.

Zusätzlich zu den Pyrolyseuntersuchungen von **26** und **65** sind Kontrolluntersuchungen durchgeführt worden, deren Ergebnisse tabellarisch wiedergegeben werden.

Im zweiten Abschnitt sind die aus den theoretischen Untersuchungen erhaltenen Energien und Geometrien der berechneten Strukturen aufgeführt. Dabei wurden zuerst die totalen Energien, die Nullpunktsschwingungsenergien und die potentiellen Energien (relativ auf das jeweilige Cyclopropen) tabellarisch aufgeführt. Die geometrischen Daten der Strukturen sind nicht tabellarisch, sondern in graphischer Form dargestellt.

10.1 Zusammenfassung der Meßergebnisse bei den Gasphasen-Thermolysen

10.1.1 Pyrolyse von 1-(d_3)Methylcyclopropen (**14**(4,4,4- d_3))

Meßergebnisse für $T = 219.7\text{ }^\circ\text{C}$:

Tabelle 27: Prozentualer Umsatz


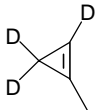
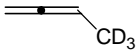
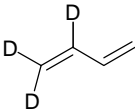
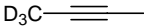
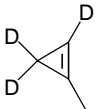
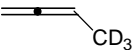
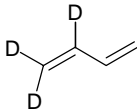
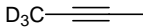
					
t / min	14 (4,4,4- d_3)	14 (2,3,3- d_3)	17 (4,4,4- d_3)	16 (1,1,2- d_3)	15 (1,1,1- d_3)
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	82.96	0.88	0.19	0.28	15.69
60	67.02	2.79	0.35	0.76	29.08
90	58.05	-	0.45	0.72	40.78
120	45.14	3.99	0.58	0.97	49.33
180	29.73	5.16	0.72	1.32	63.07
220	27.16	-	0.81	1.59	70.43

Tabelle 28: Relative Produktanteile in %

				
t / min	14 (2,3,3- d_3)	17 (4,4,4- d_3)	16 (1,1,2- d_3)	15 (1,1,1- d_3)
30	5.18	1.11	1.64	92.06
60	8.46	1.06	2.30	88.17
90	-	1.07	1.72	97.21
120	7.26	1.05	1.77	89.92
180	7.35	1.02	1.88	89.75
220	-	1.12	2.19	96.69

Meßergebnisse für $T = 229.7\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 29: Prozentualer Umsatz


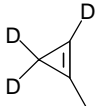

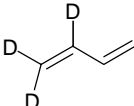
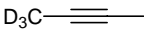
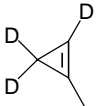
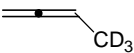
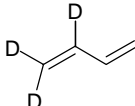
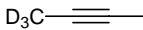
					
t / min	14 (4,4,4- d_3)	14 (2,3,3- d_3)	17 (4,4,4- d_3)	16 (1,1,2- d_3)	15 (1,1,1- d_3)
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	82.86	-	0.25	0.32	16.57
30	68.97	-	0.43	0.55	30.04
45	56.63	-	0.57	0.86	41.94
65	40.13	4.37	0.67	1.10	53.74
120	22.53	-	0.95	1.74	74.78

Tabelle 30: Relative Produktanteile in %

				
t / min	14 (2,3,3- d_3)	17 (4,4,4- d_3)	16 (1,1,2- d_3)	15 (1,1,1- d_3)
15	-	1.46	1.87	96.67
30	-	1.40	1.77	96.83
45	-	1.31	1.98	96.70
65	7.30	1.11	1.84	89.76
120	-	1.23	2.25	96.52

Geschwindigkeitskonstanten und Arrhenius-Parameter:

Tabelle 31: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten


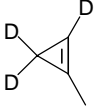
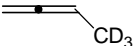
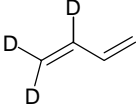
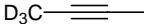

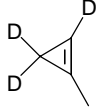
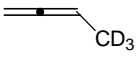
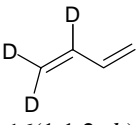
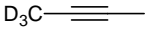
$10^5 k / \text{s}^{-1}$					
					
$T / ^\circ\text{C}$	14(4,4,4-d_3)	14(2,3,3-d_3)	17(4,4,4-d_3)	16(1,1,2-d_3)	15(1,1,1-d_3)
219.7	11.18	1.23	0.110	0.186	9.65
229.7	23.52	2.43	0.273	0.385	20.43

Tabelle 32: Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstante bei 500 K

	$\lg A / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$
Gesamtreaktion				
 14(4,4,4-d_3)	12.30	153.31	36.62	19.09
 14(2,3,3-d_3)	9.94	140.14	33.47	2.01
 17(4,4,4-d_3)	13.92	187.54	44.79	0.21
 16(1,1,2-d_3)	10.16	149.90	35.80	0.31
 15(1,1,1-d_3)	12.37	154.58	36.92	16.55

10.1.2 Pyrolyse von 1-Methyl-[2- $d_{0,1}$, 3- $d_{2,2}$]cyclopropen (**14**(2,3,3- d_3))

Meßergebnisse für $T = 219.7\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 33: Prozentualer Umsatz

t / min	14 (2,3,3- d_3)	17 ($d_{2,3}$)	16 ($d_{2,3}$)	15 (1- $d_{2,3}$)
0	100.00	0.00	0.00	0.00
30	82.84	0.53	1.36	15.27
60	74.41	0.67	2.19	22.73
95	63.80	0.47	2.80	32.93
120	57.05	0.85	3.33	38.77
180	42.60	1.01	4.16	12.10
300	25.02	1.22	5.38	68.38

Tabelle 34: Relative Produktanteile in %

t / min	17 ($d_{2,3}$)	16 ($d_{2,3}$)	15 (1- $d_{2,3}$)
30	3.09	7.93	88.99
60	2.62	8.56	88.82
95	1.29	7.74	90.98
120	1.98	7.75	90.27
180	1.76	7.25	90.99
300	1.63	7.18	91.19

Meßergebnisse für $T = 229.7\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 35: Prozentualer Umsatz

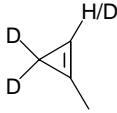
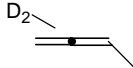

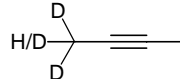


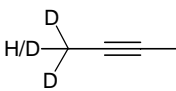
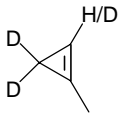

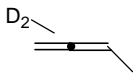
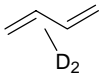
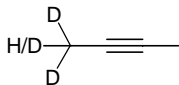
				
t / min	14 (2,3,3- d_3)	17 ($d_{2,3}$)	16 ($d_{2,3}$)	15 (1- $d_{2,3}$)
0	100.00	0.00	0.00	0.00
15	80.04	0.10	1.51	18.35
30	74.56	0.05	2.17	23.23
45	64.16	0.45	3.14	32.25
60	55.59	0.39	3.46	40.56
120	32.59	0.93	5.13	61.35

Tabelle 36: Relative Produktanteile in %

			
t / min	17 ($d_{2,3}$)	16 ($d_{2,3}$)	15 (1- $d_{2,3}$)
15	0.51	7.58	91.92
30	0.18	8.51	91.31
45	1.26	8.76	89.98
60	0.88	7.79	91.33
120	1.38	7.61	91.01

Geschwindigkeitskonstanten:

Tabelle 37: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

	$10^5 k / \text{s}^{-1}$				
					
$T / ^\circ\text{C}$	14(2,3,3-d_3)	14($d_{2,3}$)	17($d_{2,3}$)	16($d_{2,3}$)	15(1-$d_{2,3}$)
219.7	8.16	0.57	0.156	0.59	6.85
229.7	16.51	1.36	0.157	1.22	13.80

10.1.3 Bildungsgeschwindigkeit von deuterierten Dimethylvinyliden (**39**(d_3))**Tabelle 38:** Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten



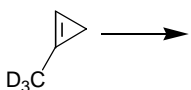
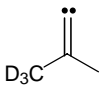
	$10^5 k / \text{s}^{-1}$	
Reaktion		
$T / ^\circ\text{C}$	14(4,4,4-d_3)	39(d_3)
219.7		11.7
229.7		24.9

Tabelle 39: Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstante bei 500 K

	$\lg A / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$
				
14(4,4,4-d_3)	12.58	155.84	37.22	20.1
				
39(d_3)				

10.1.4 Pyrolyse von 1,3-Dimethyl-(2- d_1)cyclopropen (**35**(2- d_1))Meßergebnisse für $T = 231.2\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 40: Prozentualer Umsatz

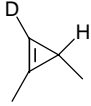
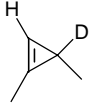
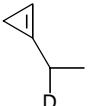
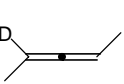
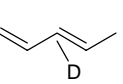
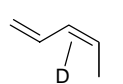
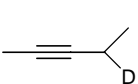
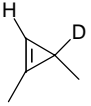
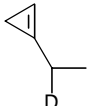
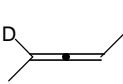
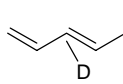
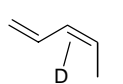
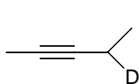
							
t / min	35 (2- d_1)	35 (3- d_1)	36 (1- d_1)	57 (2- d_1)	E-56 (d_1)	Z-56 (d_1)	37 (4- d_1)
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	84.28	3.02	0.50	0.00	2.62	0.85	8.73
30	58.83	6.78	1.00	0.00	7.05	2.17	24.17
45	47.14	7.03	1.05	0.00	10.00	2.86	31.92
60	38.91	7.45	1.06	0.00	10.92	3.57	38.09
75	27.98	6.99	0.99	0.00	12.10	4.67	44.70
120	21.29	2.67	0.75	0.35	14.00	5.17	56.41

Tabelle 41: Relative Produktanteile in %

						
t / min	35 (3- d_1)	36 (1- d_1)	57 (2- d_1)	E-56 (d_1)	Z-56 (d_1)	37 (4- d_1)
10	19.21	3.18	0.00	16.67	5.41	55.53
30	16.47	2.43	0.00	17.12	5.27	58.71
45	13.30	1.99	0.00	18.92	5.41	60.39
60	12.20	1.74	0.00	17.88	5.84	62.35
75	9.71	1.37	0.00	20.37	6.48	62.07
120	3.39	0.95	0.44	16.97	6.57	71.67

Meßergebnisse für $T = 250.7\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 42: Prozentualer Umsatz

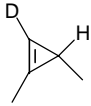
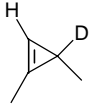
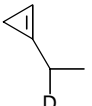
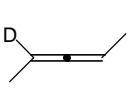
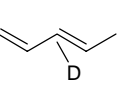
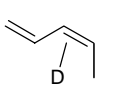
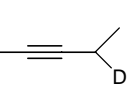
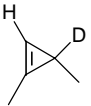
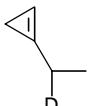
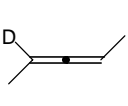
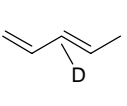
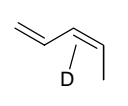
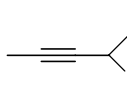
							
t / min	35(2- d_1)	35(3- d_1)	36(1- d_1)	57(2- d_1)	<i>E</i> -56(d_1)	<i>Z</i> -56(d_1)	37(4- d_1)
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	71.40	4.87	0.82	0.00	4.66	1.52	16.73
10	52.15	6.61	1.13	0.22	7.77	3.02	29.10
12.5	46.40	7.53	1.10	0.24	9.13	3.37	32.23
15	35.20	7.89	1.17	0.29	11.00	4.10	40.35
20	30.39	4.69	1.01	0.37	12.35	4.75	46.44

Tabelle 43: Relative Produktanteile in %

						
t / min	35(3- d_1)	36(1- d_1)	57(2- d_1)	<i>E</i> -56(d_1)	<i>Z</i> -56(d_1)	37(4- d_1)
5	17.03	2.87	0.00	16.29	5.31	58.50
10	13.81	2.36	0.46	16.24	6.31	60.82
12.5	14.05	2.05	0.45	17.03	6.29	60.13
15	12.18	1.81	0.45	16.97	6.33	62.27
20	6.74	1.45	0.53	17.74	6.82	66.71

Geschwindigkeitskonstanten und Arrhenius-Parameter:

Tabelle 44: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Reaktion		$10^5 k / s^{-1}$					
$T / ^\circ C$	35(2-d_1)	35(3-d_1)	36(1-d_1)	57(2-d_1)	E-56(d_1)	Z-56(d_1)	37(4-d_1)
231.2	22.3 ± 2.0	5.15	0.949	0.072	2.50	0.98	15.58
250.7	102.6 ± 6.4	21.21	4.201	0.378	11.53	4.69	66.72

Reaktion		$10^5 k / s^{-1}$					
$T / ^\circ C$	35(3-d_1)	35(2-d_1)	36(1-d_1)	57(2-d_1)	E-56(d_1)	Z-56(d_1)	37(4-d_1)
231.2		5.15	1.25	0.095	2.50	0.98	20.56
250.7		21.21	5.46	0.492	11.53	4.69	86.73

Reaktion		$10^5 k / s^{-1}$					
$T / ^\circ C$	36(1-d_1)	35(2-d_1)	35(3-d_1)	58(4-d_1)	E-56(d_1)	Z-56(d_1)	37(4-d_1)
231.2		4.03	4.03	0.52	14.52	7.98	16.40
250.7		16.43	16.43	2.69	62.07	35.41	67.35

Tabelle 45: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes


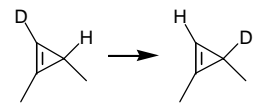
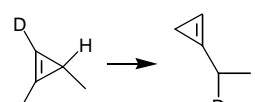
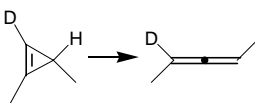
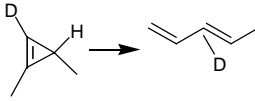
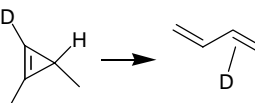
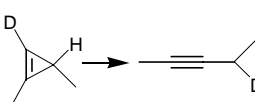
Reaktion	$\lg A / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Gesamtreaktion					
 35(2-<i>d</i>₁)	14.13	171.72	41.02	15.64	13.0
 35(2-<i>d</i>₁) 35(3-<i>d</i>₁)	12.22	159.39	38.07	3.70	-23.6
 35(2-<i>d</i>₁) 36(1-<i>d</i>₁)	12.33	167.59	40.03	0.67	-21.4
 35(2-<i>d</i>₁) 57(2-<i>d</i>₁)	13.26	187.35	44.75	0.049	-3.7
 35(2-<i>d</i>₁) <i>E</i>-56(<i>d</i>₁)	13.25	172.34	41.16	1.75	-3.9
 35(2-<i>d</i>₁) <i>Z</i>-56(<i>d</i>₁)	13.26	176.40	42.13	0.68	-3.7
 35(2-<i>d</i>₁) 37(4-<i>d</i>₁)	13.16	163.85	39.14	11.09	-5.5

Tabelle 45: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes (Fortsetzung I)

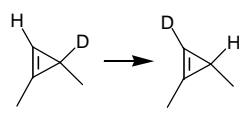
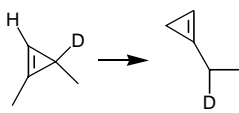
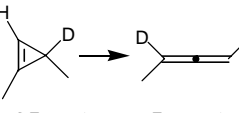
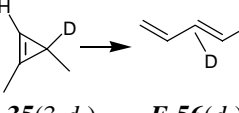
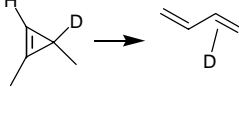
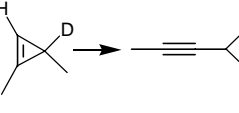
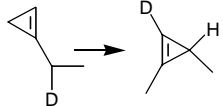
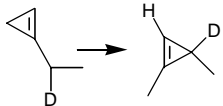
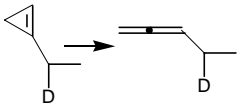
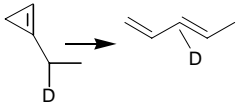
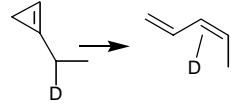
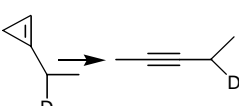
Reaktion	$\lg A / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
 35(3-<i>d</i>₁) 35(2-<i>d</i>₁)	12.22	159.39	38.07	3.70	-23.6
 35(3-<i>d</i>₁) 36(1-<i>d</i>₁)	12.27	165.83	39.61	0.89	-22.6
 35(3-<i>d</i>₁) 57(2-<i>d</i>₁)	13.20	185.61	44.33	0.064	-4.8
 35(3-<i>d</i>₁) <i>E</i>-56(<i>d</i>₁)	13.25	172.34	41.16	1.75	-3.9
 35(3-<i>d</i>₁) <i>Z</i>-56(<i>d</i>₁)	13.26	176.40	42.13	0.68	-3.7
 35(3-<i>d</i>₁) 37(4-<i>d</i>₁)	13.11	162.16	38.73	14.69	-6.6

Tabelle 45: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes (Fortsetzung II)

Reaktion	$\lg A / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
 36(1-d_1) 35(2-d_1)	12.00	158.31	37.81	2.90	-27.8
 36(1-d_1) 35(3-d_1)	12.00	158.31	37.81	2.90	-27.8
 36(1-d_1) 58(4-d_1)	13.96	185.83	44.39	0.351	9.7
 36(1-d_1) E-56(d_1)	13.11	163.65	39.09	10.34	-6.5
 36(1-d_1) Z-56(d_1)	13.28	167.81	40.08	5.64	-3.3
 36(1-d_1) 37(4-d_1)	12.70	159.13	38.01	11.79	-14.5

10.1.5 Isotopenfaktor (k_H/k_D) und Geschwindigkeitskonstante zur Bildung von deuterierten 1-Ethyl-1-methylvinyliden (**38**(1- d_1))

Tabelle 46: Temperaturabhängigkeit des Isotopenfaktors (k_H/k_D)

$T / ^\circ\text{C}$	k_H / k_D
231.2	1.32
250.7	1.30

Tabelle 47: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

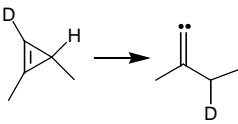
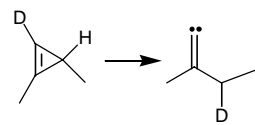
Reaktion	$10^5 k / \text{s}^{-1}$	
		
$T / ^\circ\text{C}$	35 (2- d_1)	38 (d_1)
231.2		25.6
250.7		109.3

Tabelle 48: Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstante bei 500 K

Reaktion	$\lg A / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$
	13.33	163.36	39.02	18.27
35 (2- d_1) 38 (d_1)				

10.1.6 Pyrolyse von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**)Meßergebnisse für $T = 210.1\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 49: Prozentualer Umsatz
















								
<i>t</i> / min	26	65	28	73	75	<i>E</i> - 77	<i>Z</i> - 77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	91.09	0.18	1.68	0.00	0.00	3.93	0.00	3.12
60	82.90	0.34	3.33	0.01	0.02	7.58	0.28	5.54
120	67.70	0.51	6.13	0.00	0.22	13.88	0.66	10.90
180	55.87	0.59	8.40	0.07	0.00	19.02	0.98	15.07
330	32.71	0.42	12.76	0.12	0.38	28.50	1.76	23.36
600	12.63	0.15	16.46	0.19	0.54	36.50	2.54	31.00

Tabelle 50: Relative Produktanteile in %

							
<i>t</i> / min	65	28	73	75	<i>E</i> - 77	<i>Z</i> - 77	78
30	1.97	18.90	0.00	0.00	44.15	0.00	34.98
60	1.99	19.48	0.06	0.10	44.34	1.63	32.41
120	1.57	18.98	0.00	0.69	42.97	2.04	33.75
180	1.34	19.03	0.15	0.00	43.11	2.23	34.14
330	0.62	18.96	0.18	0.56	42.36	2.61	34.71
600	0.17	18.84	0.21	0.61	41.78	2.90	35.48

Meßergebnisse für $T = 218.6\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 51: Prozentualer Umsatz



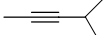


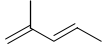



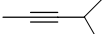


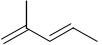


								
t / min	26	65	28	73	75	E-77	Z-77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	88.37	0.19	2.47	0.00	0.00	5.25	0.00	3.72
40	77.12	0.46	4.56	0.00	0.02	10.07	0.49	7.28
60	67.92	0.46	6.43	0.00	0.00	14.29	0.52	10.39
90	55.33	0.60	8.89	0.08	0.26	19.22	1.07	14.54
150	36.81	0.55	12.61	0.16	0.27	27.45	1.67	20.47
240	19.60	0.48	16.03	0.18	0.50	34.65	2.24	26.33

Tabelle 52: Relative Produktanteile in %

							
t / min	65	28	73	75	E-77	Z-77	78
20	1.63	21.22	0.00	0.00	45.15	0.00	32.00
40	2.01	19.93	0.00	0.08	43.99	2.15	31.83
60	1.43	20.03	0.00	0.00	44.53	1.62	32.40
90	1.34	19.90	0.18	0.59	43.04	2.39	32.56
150	0.87	19.96	0.25	0.44	43.44	2.65	32.39
240	0.60	19.93	0.22	0.62	43.10	2.79	32.74

Meßergebnisse für $T = 231.1\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 53: Prozentualer Umsatz
















								
<i>t</i> / min	26	65	28	73	75	<i>E</i> -77	<i>Z</i> -77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	87.31	0.04	2.76	0.00	0.00	5.57	0.00	4.32
10	84.51	0.38	3.29	0.00	0.15	6.52	0.30	4.86
15	80.03	0.26	4.02	0.00	0.07	8.66	0.22	6.75
30	58.68	0.68	8.57	0.00	0.33	17.59	0.98	13.18
45	42.62	0.55	11.22	0.02	0.36	23.07	1.70	20.47
60	29.84	0.51	13.27	0.00	0.34	27.97	2.14	25.93
120	11.42	0.18	19.82	0.00	0.69	36.86	2.59	28.44

Tabelle 54: Relative Produktanteile in %

							
<i>t</i> / min	65	28	73	75	<i>E</i> -77	<i>Z</i> -77	78
5	0.34	21.73	0.00	0.00	43.91	0.00	34.02
10	2.42	21.24	0.00	0.98	42.05	1.95	31.35
15	1.30	20.11	0.00	0.33	43.38	1.08	33.79
30	1.65	20.73	0.00	0.80	42.56	2.36	31.89
45	0.95	19.56	0.03	0.62	40.20	2.96	35.67
60	0.72	18.92	0.00	0.48	39.86	3.05	36.96
120	0.21	22.38	0.00	0.78	41.61	2.92	32.11

Meßergebnisse für $T = 239.5\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 55: Prozentualer Umsatz
















								
t / min	26	65	28	73	75	E-77	Z-77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	84.44	0.34	3.09	0.00	0.00	6.64	0.38	5.11
10	71.31	0.51	5.90	0.09	0.19	12.02	0.68	9.29
15	60.10	0.64	8.19	0.00	0.21	16.67	0.98	13.20
20	50.14	0.66	10.30	0.01	0.25	20.91	1.38	16.34
30	35.15	0.55	13.40	0.19	0.04	27.25	1.98	21.44
60	12.37	0.31	18.25	0.23	0.53	36.30	2.98	29.02

Tabelle 56: Relative Produktanteile in %

							
t / min	65	28	73	75	E-77	Z-77	78
5	2.16	19.86	0.00	0.00	42.70	2.41	32.87
10	1.79	20.56	0.32	0.66	41.90	2.38	32.39
15	1.61	20.54	0.00	0.52	41.79	2.46	33.08
20	1.33	20.66	0.03	0.50	41.94	2.76	32.78
30	0.85	20.67	0.30	0.06	42.02	3.05	33.06
60	0.36	20.83	0.26	0.60	41.42	3.40	33.12

Meßergebnisse für $T = 249.6\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 57: Prozentualer Umsatz



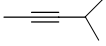


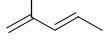



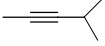


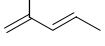


								
t / min	26	65	28	73	75	<i>E</i> -77	<i>Z</i> -77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	70.00	0.57	6.36	0.05	0.19	12.36	0.73	9.74
10	49.75	0.62	10.76	0.00	0.00	21.31	1.45	16.11
15	35.03	0.61	14.05	0.03	0.39	26.93	1.99	20.97
20	24.28	0.45	16.37	0.00	0.00	31.63	2.77	24.50
25	17.48	0.38	18.09	0.21	0.45	34.09	2.69	26.61
30	11.57	0.29	19.08	0.16	0.51	36.74	3.03	28.62

Tabelle 58: Relative Produktanteile in %

							
t / min	65	28	73	75	<i>E</i> -77	<i>Z</i> -77	78
5	1.90	21.19	0.18	0.63	41.19	2.42	32.48
10	1.23	21.41	0.00	0.00	42.41	2.89	32.07
15	0.94	21.63	0.04	0.60	41.45	3.07	32.27
20	0.60	21.61	0.00	0.00	41.77	3.66	32.35
25	0.46	21.92	0.25	0.54	41.31	3.27	32.25
30	0.33	21.58	0.18	0.57	41.54	3.42	32.37

Kontrollexperimente:

Tabelle 59: Druckabhängigkeit von **26** bei $t = 45$ min und $T = 231.1$ °C









	Umsatz in %							
								
p / Torr	26	65	28	73	75	<i>E</i> - 77	<i>Z</i> - 77	78
38	42.62	0.55	11.22	0.02	0.36	23.07	1.70	20.47
29	40.73	0.56	11.12	0.09	0.35	23.35	1.82	21.99
18	41.84	0.71	12.95	-	0.73	23.17	2.71	17.90
7.7	49.43	-	11.52	-	0.36	20.56	2.23	15.90

Tabelle 60: Prüfung auf oberflächenkatalytische Effekte bei $t = 45$ min und $T = 231.1$ °C

















	Umsatz in %							
								
Reaktionskolben	26	65	28	73	75	<i>E</i> - 77	<i>Z</i> - 77	78
normal, HMDS des.	42.62	0.55	11.22	0.02	0.36	23.07	1.70	20.47
normal	42.53	0.57	11.60	0.01	1.77	24.29	1.37	17.86
gepackt, HMDS des.	37.76	0.52	11.53	-	6.47	23.44	1.38	18.90
gepackt	35.38	0.47	11.45	-	9.72	22.90	1.34	18.75

Tabelle 61: Untersuchung auf Radikalkettenreaktionen bei $t = 45$ min und $T = 231.1$ °C

	Umsatz in %							
								
	26	65	28	73	75	<i>E</i> - 77	<i>Z</i> - 77	78
normal	42.62	0.55	11.22	0.02	0.36	23.07	1.70	20.47
<i>Z</i> -Buten (Z-127) [*]	47.19	0.26	10.36	-	-	23.15	1.24	17.79

^{*} Verhältnis von **Z-127** : **26** war 10 : 1.

Geschwindigkeitskonstanten und Arrhenius-Parameter:

Tabelle 62: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

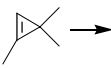








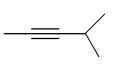
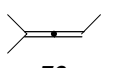

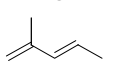
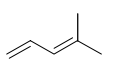
$T / ^\circ\text{C}$	$10^5 k / \text{s}^{-1}$						
							
	26	65	28	73	75	E-77	78
210.1	5.77 ± 0.05	0.13	1.03	0.0099	0.031	2.33	1.96
218.6	11.34 ± 0.08	0.29	2.17	0.0239	0.062	4.77	3.69
231.1	33.00 ± 1.40	0.74	6.30	0.0136	0.226	12.75	10.96
239.5	58.23 ± 0.19	1.60	11.64	0.1260	0.322	23.88	19.56
249.6	118.6 ± 1.20	3.30	24.99	0.2400	0.660	48.82	39.78

Tabelle 63: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes

	$\lg A / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Gesamt					
 26	13.25 ± 0.28	161.8 ± 2.7	38.64 ± 0.64	22.36 ± 1.74	-3.90
 65	12.65 ± 0.36	171.4 ± 3.4	40.94 ± 0.83	0.55 ± 0.05	-15.40
 28	13.35 ± 0.18	169.6 ± 1.7	40.50 ± 0.42	4.30 ± 0.35	-2.00
 73	10.58 ± 5.39	163.4 ± 51.8	39.03 ± 12.40	0.033 ± 0.0026	-54.89
 75	11.27 ± 1.06	164.2 ± 10.2	39.23 ± 2.43	0.128 ± 0.003	-41.86
 E-77	12.85 ± 0.09	161.7 ± 0.9	38.63 ± 0.20	9.09 ± 0.71	-11.48
 78	12.79 ± 0.32	161.9 ± 3.1	38.67 ± 0.74	7.46 ± 0.58	-12.76

10.1.7 Pyrolyse von 1-Isopropylcyclopropen (**65**)Meßergebnisse für $T = 200.9\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 64: Prozentualer Umsatz



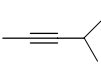
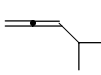

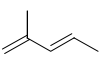

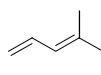

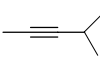
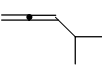

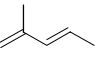

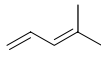
								
t / min	65	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	90.62	2.61	1.07	0.00	0.00	0.06	0.00	5.64
60	78.58	5.77	2.74	0.00	0.00	0.07	0.71	12.13
120	66.39	8.97	4.43	0.11	0.00	0.10	1.46	18.55
180	49.14	12.13	6.52	0.00	0.00	0.82	2.02	29.39
420	19.82	14.63	10.61	0.34	0.00	3.30	3.29	48.01
630	9.93	13.20	13.34	0.36	0.81	5.20	3.80	53.36

Tabelle 65: Relative Produktanteile in %

							
t / min	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
30	27.77	11.44	0.00	0.00	0.66	0.00	60.13
60	26.94	12.79	0.00	0.00	0.35	3.30	56.62
120	26.68	13.19	0.32	0.00	0.29	4.34	55.18
180	23.84	12.81	0.00	0.00	1.60	3.96	57.78
420	18.24	13.24	0.43	0.00	4.11	4.10	59.88
630	14.65	14.81	0.41	0.90	5.77	4.21	59.24

Meßergebnisse für $T = 210.1\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 66: Prozentualer Umsatz



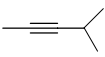
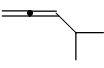

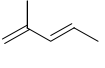

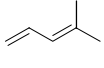

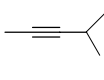
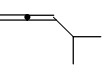

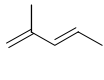

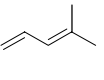
								
<i>t</i> / min	65	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	85.87	4.02	1.94	0.00	0.00	0.00	0.00	8.17
40	72.95	7.31	3.66	0.00	0.08	0.00	0.87	15.14
60	61.21	9.48	5.91	0.05	0.06	0.00	1.49	21.80
90	50.61	12.23	6.92	0.26	0.00	0.00	2.01	27.96
150	30.79	14.25	9.84	0.24	0.52	2.19	3.02	39.14
300	10.59	13.02	14.42	0.38	0.70	5.22	4.18	51.48

Tabelle 67: Relative Produktanteile in %

							
<i>t</i> / min	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
20	28.45	13.74	0.00	0.00	0.00	0.00	57.80
40	27.01	13.54	0.00	0.28	0.00	3.22	55.96
60	24.43	15.23	0.12	0.16	0.00	3.85	56.20
90	24.76	14.01	0.53	0.00	0.00	4.07	56.62
150	20.59	14.22	0.35	0.75	3.17	4.37	56.56
300	14.56	16.13	0.43	0.79	5.84	4.68	57.58

Meßergebnisse für $T = 218.6\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 68: Prozentualer Umsatz



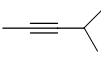






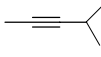





								
<i>t</i> / min	65	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	91.67	2.01	1.03	0.00	0.00	0.07	0.08	5.14
15	79.43	5.74	2.79	0.32	0.00	0.00	0.58	11.15
30	61.95	10.01	5.61	0.18	0.00	0.19	1.35	20.72
45	49.84	11.73	7.06	0.15	0.61	0.75	2.26	27.59
60	40.01	13.93	8.97	0.12	0.55	1.16	2.59	32.66
120	16.91	13.43	13.05	0.55	0.54	4.09	4.06	47.38

Tabelle 69: Relative Produktanteile in %

							
<i>t</i> / min	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
5	24.09	12.38	0.00	0.00	0.85	1.01	61.67
15	27.89	13.54	1.57	0.00	0.00	2.81	54.19
30	26.30	14.74	0.48	0.00	0.49	3.55	54.45
45	23.39	14.08	0.31	1.22	1.50	4.50	55.01
60	23.22	14.96	0.21	0.92	1.93	4.32	54.44
120	16.16	15.70	0.66	0.65	4.92	4.88	57.03

Meßergebnisse für $T = 231.1\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 70: Prozentualer Umsatz



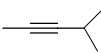






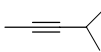





								
t / min	65	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	81.58	5.11	2.83	0.13	0.00	0.06	0.57	9.73
10	66.50	8.54	4.96	0.00	0.00	0.06	1.23	18.71
15	53.97	11.07	6.95	0.22	0.32	0.24	1.79	25.45
30.2	30.01	14.19	11.04	0.14	0.63	2.10	3.24	38.65
45	16.56	14.16	13.59	0.32	0.77	3.58	4.12	46.90
60	9.58	12.24	15.27	0.45	0.77	5.25	4.77	51.68

Tabelle 71: Relative Produktanteile in %

							
t / min	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
5	27.73	15.34	0.73	0.00	0.30	3.08	52.82
10	25.49	14.80	0.00	0.00	0.18	3.67	55.85
15	24.04	15.10	0.47	0.69	0.51	3.90	55.29
30.2	20.28	15.78	0.20	0.90	3.00	4.62	55.22
45	16.97	16.29	0.38	0.93	4.29	4.94	56.21
60	13.54	16.89	0.49	0.85	5.80	5.28	57.15

Meßergebnisse für $T = 239.5\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Tabelle 72: Prozentualer Umsatz



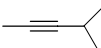






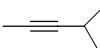





								
<i>t</i> / min	65	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	66.85	8.38	5.00	0.25	0.26	0.00	1.46	17.81
10	44.85	13.02	8.42	0.00	0.05	1.04	2.39	30.23
15	31.24	13.77	11.16	0.57	0.79	0.17	3.63	38.67
20	21.33	13.56	12.84	0.75	0.74	3.03	3.81	43.94
25	14.77	13.26	14.05	0.49	0.92	3.95	4.50	48.06
30	10.28	12.14	15.47	0.00	0.00	5.43	4.86	51.82

Tabelle 73: Relative Produktanteile in %

							
<i>t</i> / min	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
5	25.27	15.08	0.75	0.78	0.00	4.40	53.73
10	23.61	15.26	0.00	0.09	1.88	4.34	54.81
15	20.03	16.23	0.82	1.15	0.25	5.28	56.24
20	17.24	16.32	0.95	0.94	3.86	4.85	55.85
25	15.56	16.48	0.58	1.07	4.64	5.28	56.39
30	13.53	17.24	0.00	0.00	6.05	5.42	57.75

Kontrollexperimente:

Tabelle 74: Druckabhängigkeit von **65** bei $t = 45$ min und $T = 218.6$ °C



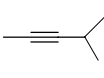
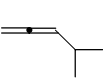

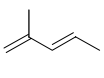
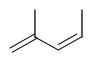
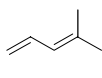
	Umsatz in %							
								
p / Torr	65	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
58	49.84	11.73	7.06	0.15	0.61	0.75	2.26	27.59
40	50.74	12.45	7.49	-	-	0.16	1.97	27.19
16.5	49.76	12.40	7.25	0.40	0.58	0.18	3.01	26.43
10	51.31	12.10	7.48	-	-	-	4.06	25.05

Tabelle 75: Prüfung auf oberflächenkatalytische Effekte bei $t = 20$ min und $T = 231.1$ °C



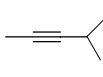
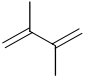

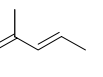
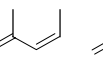
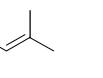


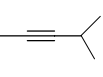
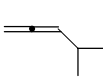

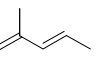
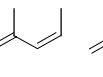
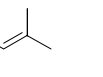
	Umsatz in %							
								
Reaktionskolben	65	26	28	75	Z-76	E-77	Z-77	78
normal	41.40	9.82	8.66	-	0.07	0.90	2.42	36.73
gepackt	40.78	11.86	7.80	5.86	-	-	1.20	32.51

Tabelle 76: Untersuchung auf Radikalkettenreaktionen bei $t = 30$ min und $T = 231.1$ °C

	Umsatz in %							
								
	65	26	28	74	Z-76	E-77	Z-77	78
normal	30.01	14.19	11.04	0.14	0.63	2.10	3.24	38.65
Z-Buten (Z-127) [*]	27.80	16.03	11.19	0.60	0.89	1.81	3.79	37.89

^{*} Verhältnis von **Z-127** : **65** war 11 : 1.

Geschwindigkeitskonstanten und Arrhenius-Parameter:

Tabelle 77: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

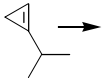

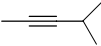





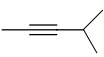


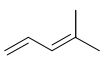
$T / ^\circ\text{C}$	$10^5 k / \text{s}^{-1}$					
						
	65	26	28	74	Z-76	78
200.9	6.20 ± 0.11	1.69	0.759	0.023	0.048	3.60
210.1	12.49 ± 0.16	3.62	1.73	0.050	0.088	7.27
218.6	24.65 ± 0.26	7.14	3.47	0.127	0.230	14.27
231.1	65.35 ± 0.49	18.59	9.36	0.254	0.558	37.23
239.5	126.1 ± 1.1	34.17	18.56	1.200	1.390	71.50

Tabelle 78: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes

	$\lg A / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Gesamt					
 65	13.20 ± 0.24	158.13 ± 2.28	37.77 ± 0.54	47.94 ± 3.65	-4.82
 26	12.58 ± 0.02	157.47 ± 0.20	37.61 ± 0.05	13.46 ± 1.02	-16.70
 28	13.20 ± 0.12	166.25 ± 1.17	39.71 ± 0.28	6.82 ± 0.55	-4.79
 74	14.75 ± 3.20	194.54 ± 21.73	46.47 ± 5.19	0.267 ± 0.025	24.86
 Z-76	12.99 ± 0.99	175.60 ± 9.33	41.94 ± 2.23	0.441 ± 0.037	-8.86
 78	12.81 ± 0.21	156.72 ± 1.99	37.43 ± 0.47	27.46 ± 2.07	-12.28

10.1.8 Kinetische Daten von 1-Isopropyl-1-methylvinyliden (27)

Bildungsgeschwindigkeitskonstanten:

Tabelle 79: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

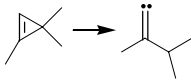
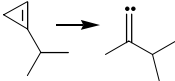
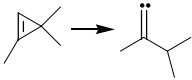
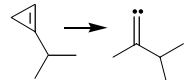
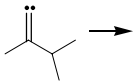

Reaktion	$10^5 k / \text{s}^{-1}$	
		
$T / ^\circ\text{C}$	26	65
200.9	1.54	2.55
210.1	3.30	5.57
218.6	6.93	11.08
231.1	19.55	29.04
239.5	34.67	55.28
249.6	73.28	114.00

Tabelle 80: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes

	$\lg A / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
 26 27	13.26 ± 0.16	164.04 ± 1.55	39.18 ± 0.37	13.34 ± 1.05	-3.6
 65 27	13.12 ± 0.03	160.73 ± 0.32	38.39 ± 0.08	21.18 ± 1.64	-6.4

Relative Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten:

Tabelle 81: Temperaturabhängigkeit der relativen Geschwindigkeitskonstanten

 27	 26	 65	 28
$T / ^\circ\text{C}$			
200.9	66.42%	3.75%	29.82%
210.1	64.93%	3.95%	31.12%
218.6	64.48%	4.19%	31.33%
231.1	64.01%	3.77%	32.23%
239.5	61.81%	4.61%	33.57%
249.6	61.39%	4.51%	34.10%

10.2 Energien und geometrische Daten der berechneten Strukturen

10.2.1 Thermische Isomerisierung von Cyclopropen (**18**)

Tabelle 82: Berechnete totale Energie (E_T), Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) und potentielle Energie (incl. ZPVE) relativ zum Cyclopropen **18** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Verbindung	E_T /Hartrees	ZPVE/Hartrees	E_T /kcal mol ⁻¹
18	-116.656421	0.055443	0.0
TS18/19	-116.592244	0.051434	37.8
19	-116.619792	0.052888	21.4
TS19/20-H	-116.619765	0.052238	21.0
TS19/20-Me	-116.593411	0.052547	37.7
20	-116.695447	0.055331	-24.6
TS18/137	-116.598927	0.052916	34.5
137	-116.599575	0.053287	34.3
TS137/138	-116.589298	0.050190	38.8
138	-116.698402	0.054872	-26.7
TS137/20	-116.563176	0.049167	54.6

* Energie-Berechnungen mit thermischer Korrektur unter Pyrolysebedingungen ($T = 500$ K, $p = 50$ Torr, skaliert) unterschieden sich weniger als 0.5 kcal mol⁻¹ von den normalen Werten.

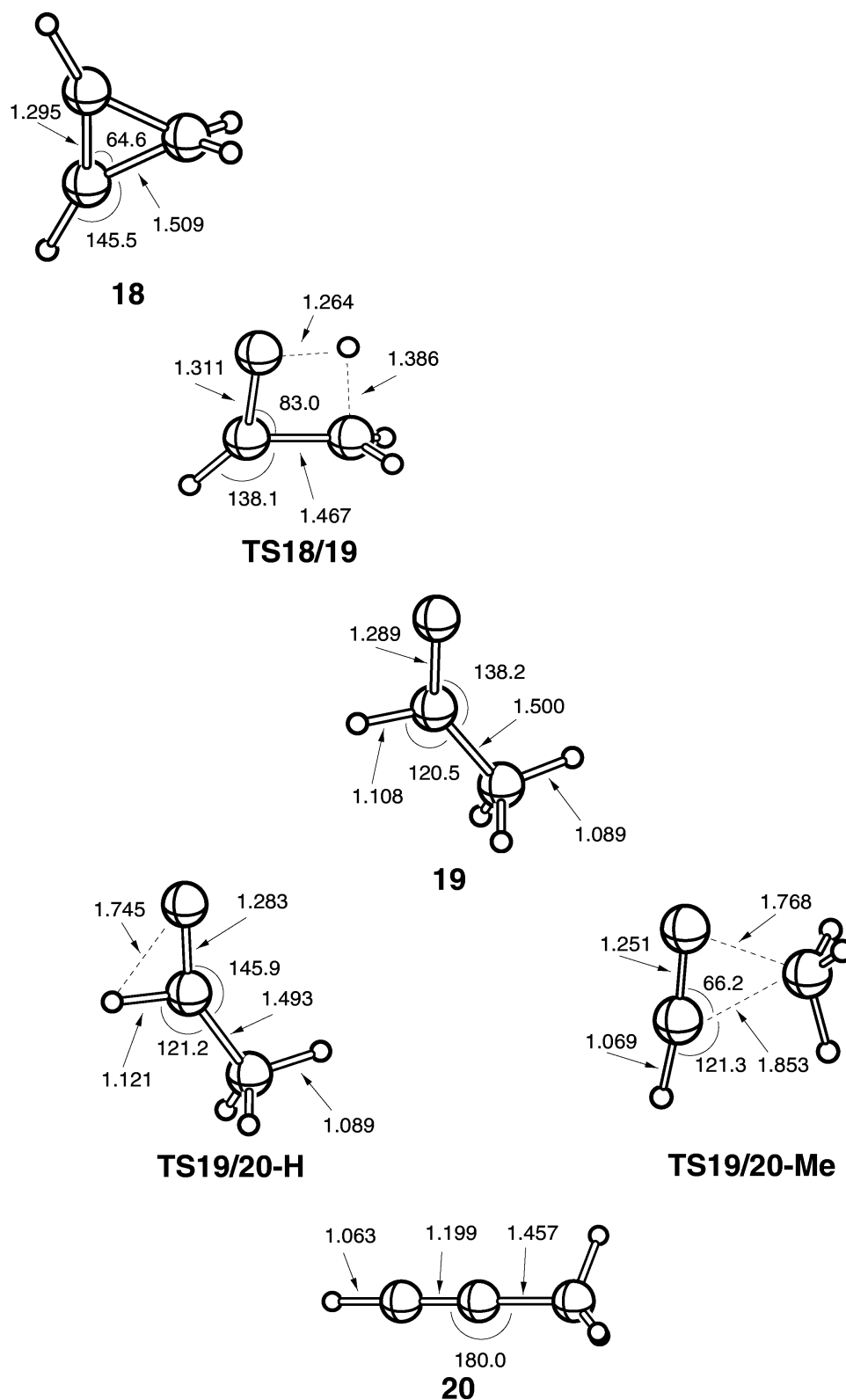


Abbildung 69: Berechnete Strukturen der C_3H_4 -Vinyliden-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

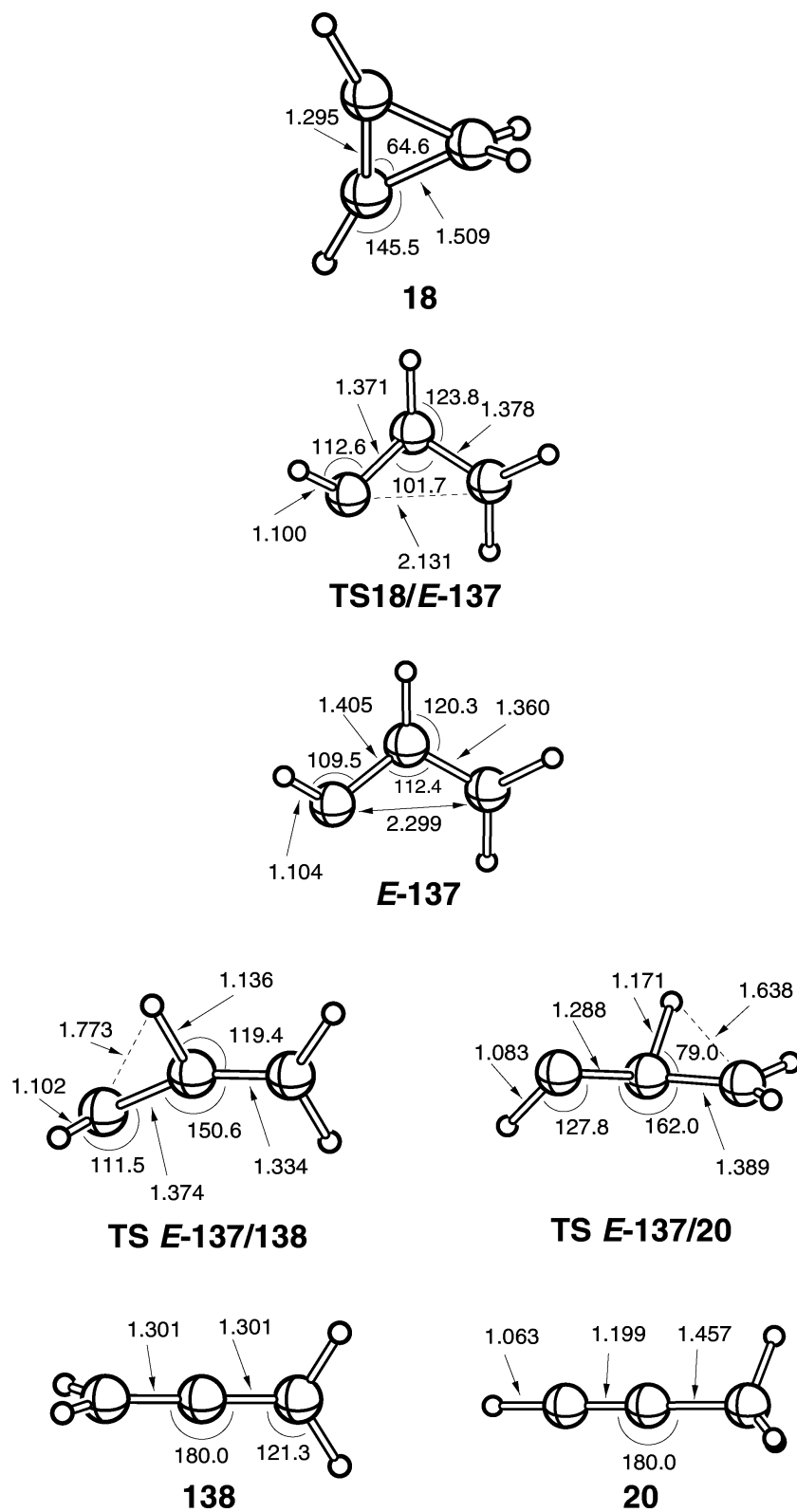


Abbildung 70: Berechnete Strukturen der C_3H_4 -Vinylcarben-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

10.2.2 Thermische Isomerisierung von 1-Methylcyclopropen (**14**)

Tabelle 83: Berechnete totale Energie (E_T), Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) und potentielle Energie (incl. ZPVE) relativ zum Cyclopropen **14** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Verbindung	E_T /Hartrees	ZPVE/Hartrees (B3LYP/6-31G(d))	E_T /kcal mol ⁻¹
14	-155.992637	0.083923	0.0
TS14/39	-155.927183	0.079645	38.4
39	-155.950018	0.082547	25.9
TS39/15	-155.931071	0.081235	36.9
15	-156.030771	0.083773	-24.0
TS14/94	-155.874211 [‡]	0.081471 [‡]	72.8 [‡]
94	-155.891831 [‡]	0.082430 [‡]	31.6 [‡]
TS14/51	-155.934702	0.080915	34.5
51	-155.940443	0.081226	31.1
TS51/17	-155.925228	0.078059	38.6
17	-156.027388	0.083557	-22.0
TS51/15	-155.900249	0.077223	53.8
TS51/16	-155.922748	0.078754	40.6
16	-156.045111	0.084807	-32.4

[‡] Berechnet auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau

* Energie-Berechnungen mit thermischer Korrektur unter Pyrolysebedingungen ($T = 500$ K, $p = 50$ Torr, skaliert) unterschieden sich weniger als 0.5 kcal mol⁻¹ von den normalen Werten.

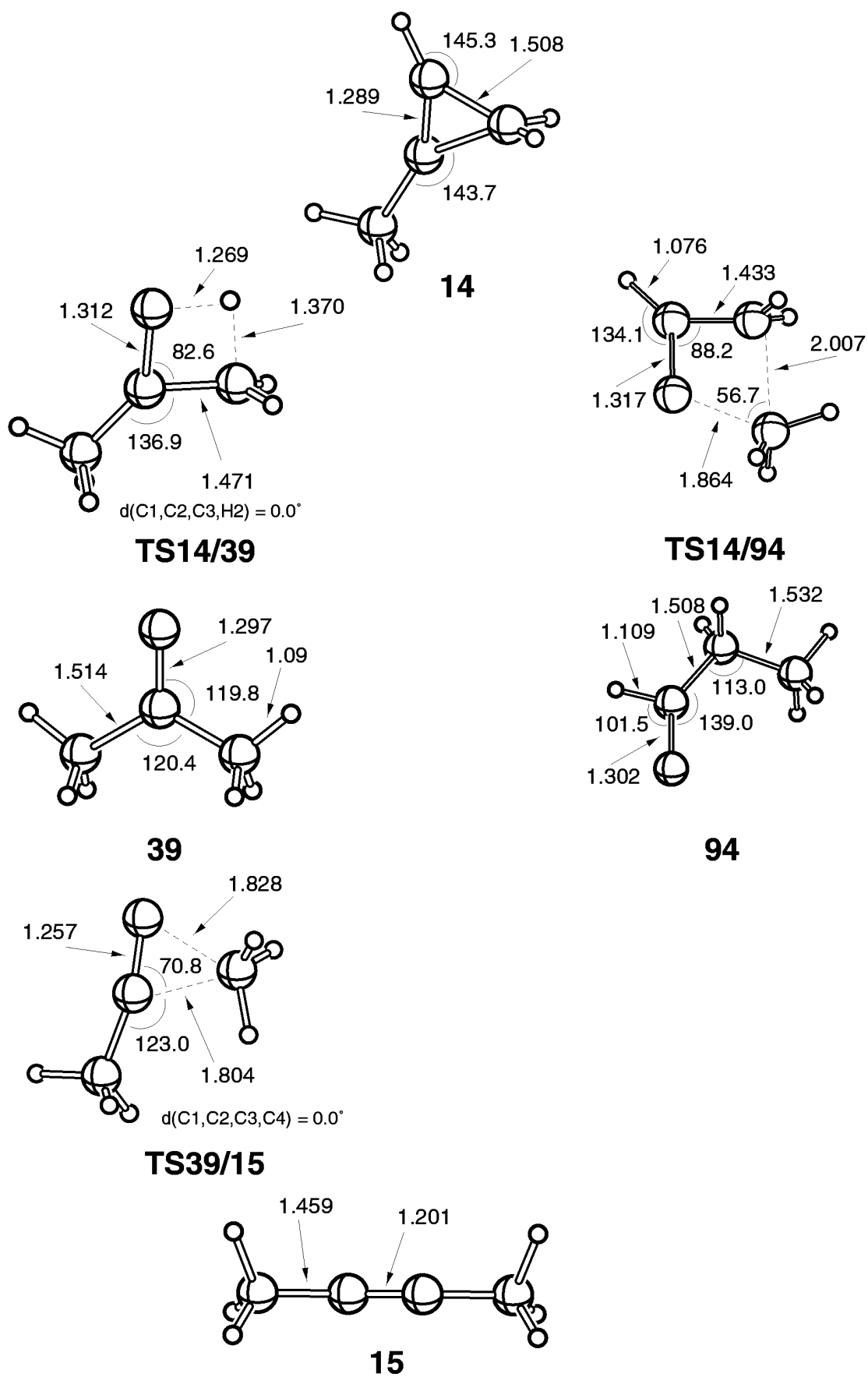


Abbildung 71: Berechnete Strukturen der C_4H_6 -Vinyliden-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

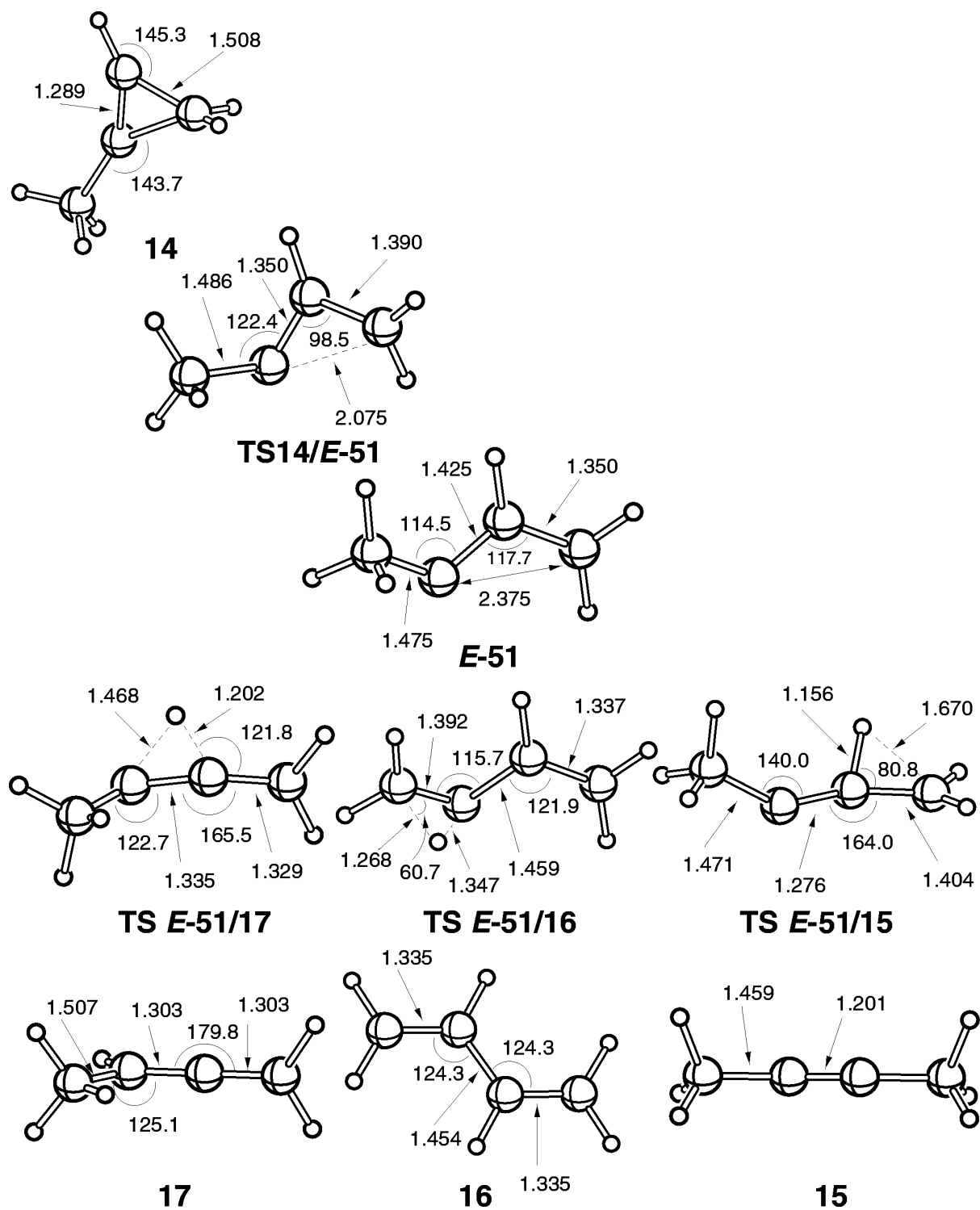


Abbildung 72: Berechnete Strukturen der C_4H_6 -Vinylcarben-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

10.2.3 Thermische Isomerisierung von Dimethylcyclopropen (**35**) und 1-Ethylcyclopropen (**36**)

Tabelle 84: Berechnete totale Energie (E_T), Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) und potentielle Energie (incl. ZPVE) relativ zum Cyclopropen **35** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Verbindung	E_T /Hartrees	ZPVE/Hartrees (B3LYP/6-31G(d))	E_T /kcal mol ⁻¹
35	-195.321100	0.112986	0.0
TS35/38	-195.256600	0.108878	37.9
38	-195.274970	0.112194	28.4
TS36/38	-195.252400	0.109480	40.9
36	-195.318000	0.113719	2.4
TS38/37-Me	-195.256075	0.111203	39.7
TS38/37-Et	-195.258549	0.111037	38.0
37	-195.355700	0.113799	-21.2
TS38/140	-195.062176 [‡]	0.109318 [‡]	54.2 [‡]
140	-195.181645 [‡]	0.115025 [‡]	-20.7 [‡]
TS35/121	-195.268192	0.110164	31.4
121	-195.276324	0.110398	26.5
TS121/57	-195.252259	0.107433	39.7
57	-195.356300	0.113178	-22.0
TS121/37	-195.232085	0.106575	51.8
TS121/ E-56	-195.255660	0.107951	37.9
E-56	-195.375960	0.113799	-33.9
TS36/92	-195.261000	0.110350	36.1
92	-195.266900	0.110687	32.6
TS92/58	-195.251290	0.107584	40.4
58	-195.352656	0.113319	-19.6
TS92/37	-195.225709	0.107089	56.2
TS92/ E-56	-195.253675	0.107696	39.0

[‡] Berechnet auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau

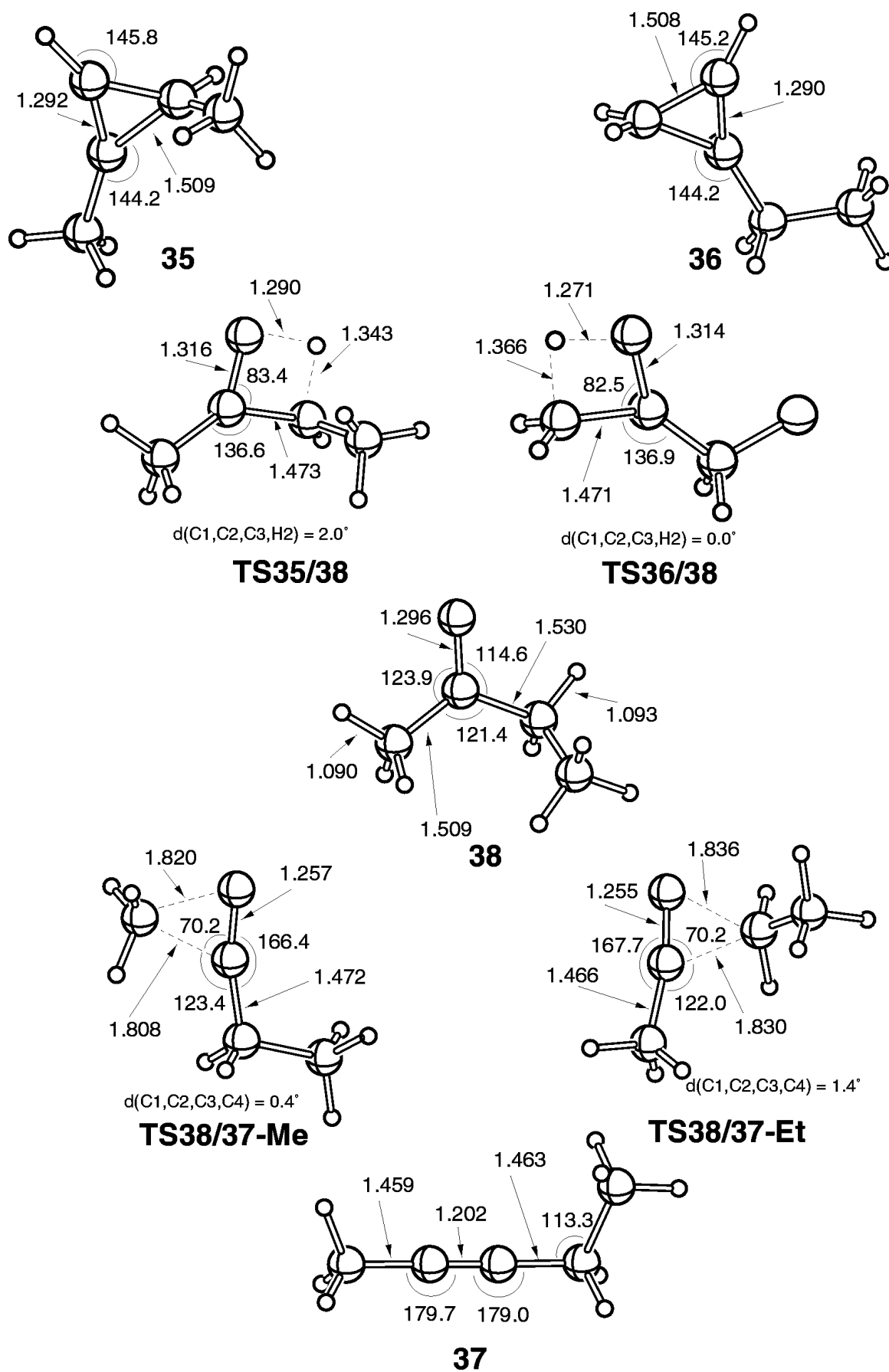


Abbildung 73: Berechnete Strukturen der C_5H_8 -Vinyliden-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

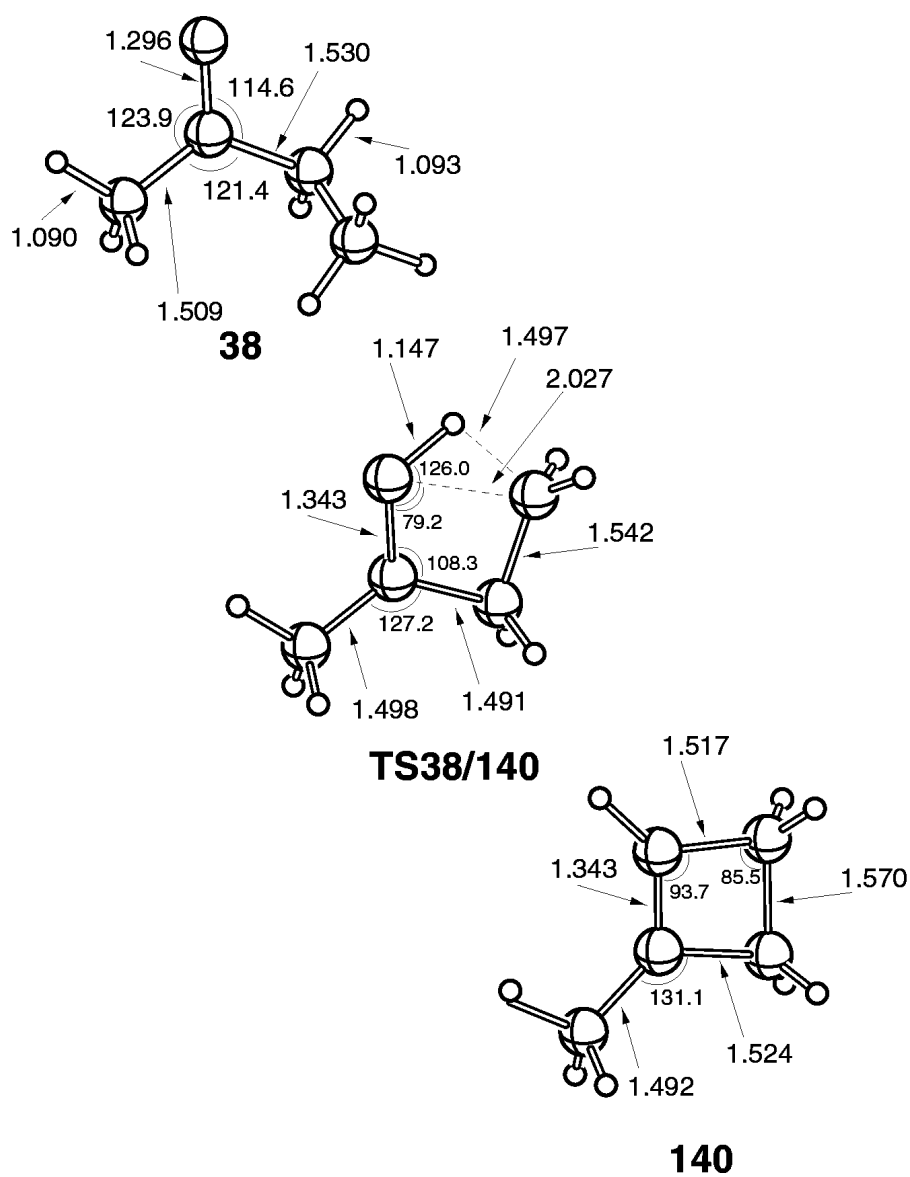


Abbildung 74: Berechnete Strukturen der C_5H_8 -Vinyliden-Cyclobuten-Isomerisierung auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau

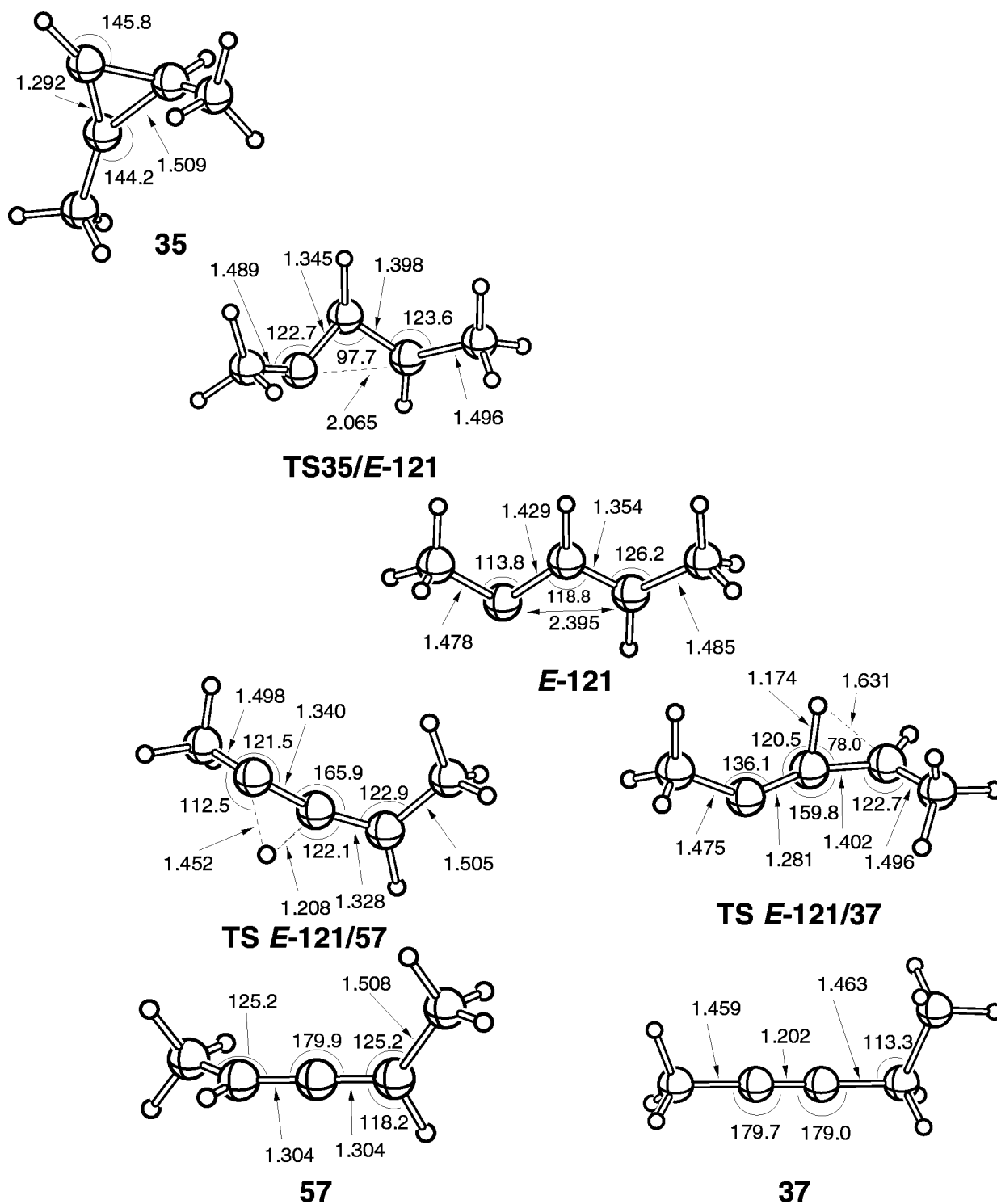


Abbildung 75: Berechnete Strukturen der C_5H_8 -Vinylcarben-Isomerisierungen von **35** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

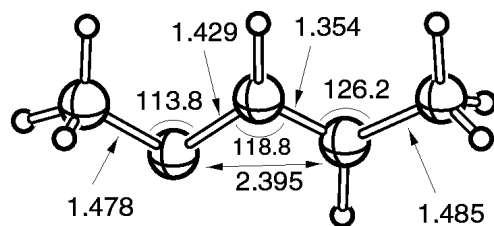
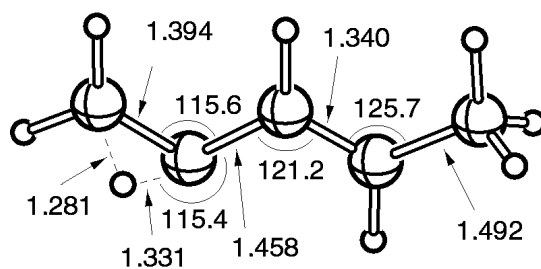
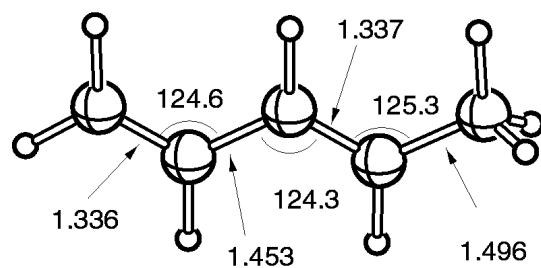
***E*-121****TS *E*-121/*E*-56*****E*-56**

Abbildung 76: Berechnete Strukturen der *E*-121 - *E*-56-Isomerisierung auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

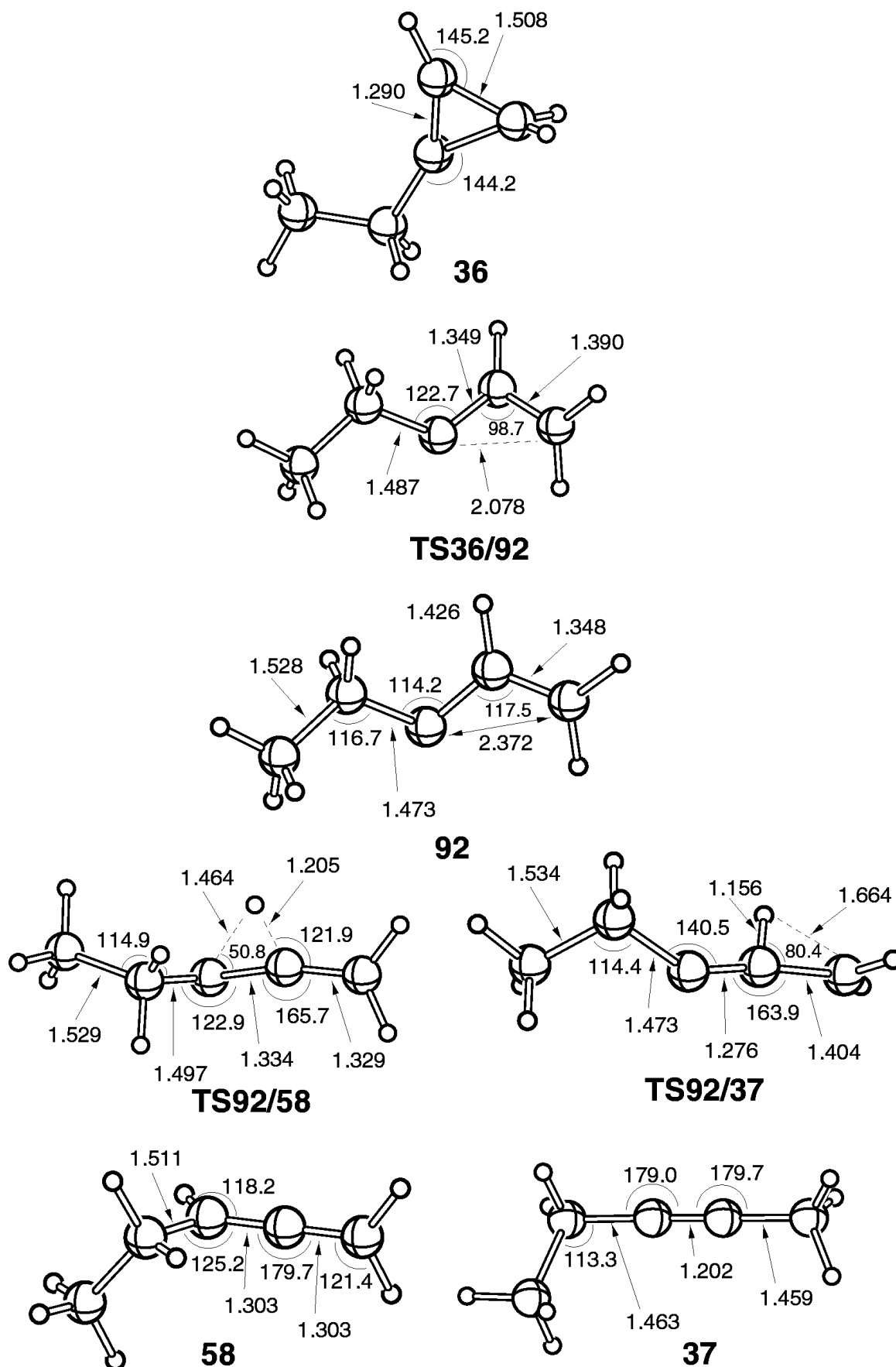


Abbildung 77: Berechnete Strukturen der C_5H_8 -Vinylcarben-Isomerisierungen von **36** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

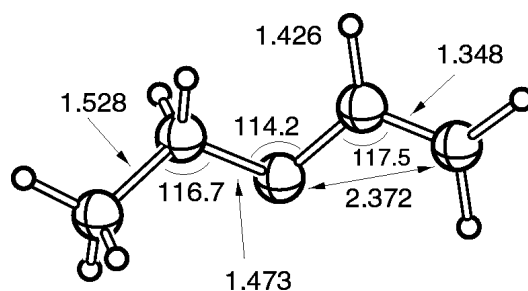
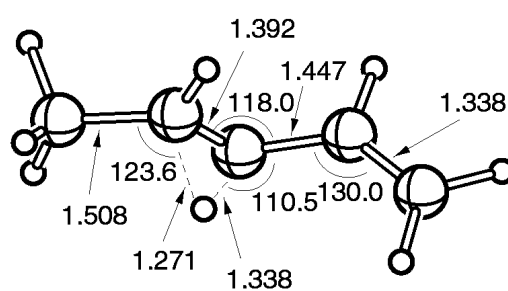
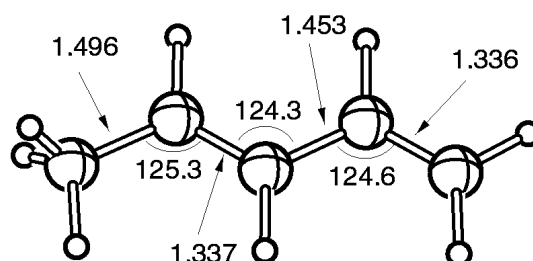
**92****TS 92/*E*-56*****E*-56**

Abbildung 78: Berechnete Strukturen der **92** - *E*-56-Isomerisierung
auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

10.2.4 Thermische Isomerisierung von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (**26**) und 1-Isopropylcyclopropen (**65**)

Tabelle 85: Berechnete totale Energie (E_T), Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) und potentielle Energie (incl. ZPVE) relativ zum Cyclopropen **26** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

Verbindung	E_T /Hartrees	ZPVE/Hartrees (B3LYP/6-31G(d))	E_T /kcal mol ⁻¹
26	-234.64862161	0.14062980	0.0
TS26/27	-234.58480690	0.13686920	37.7
27	-234.60017460	0.14059410	30.4
TS65/27	-234.57750730	0.13789940	42.9
65	-234.64352283	0.14209930	4.1
TS27/28-Me	-234.58158370	0.13947260	41.3
TS27/28-iPr	-234.58345160	0.13941700	40.1
28	-234.68124942	0.14211400	-19.5
TS26/80	-234.59513210	0.14279600	34.9
80	-234.60893820	0.13876130	23.7
TS80/73	-234.58019290	0.13554740	39.7
73	-234.68540512	0.14143430	-22.6
TS80/28	-234.56084000	0.13456960	51.3
TS65/81	-234.58581290	0.13910280	38.4
81	-234.59148848	0.13977710	35.3
TS81/74	-234.5767686	0.13620590	42.5
74	-234.67859578	0.14162030	-18.2
TS81/28	-234.55132370	0.13539500	57.8

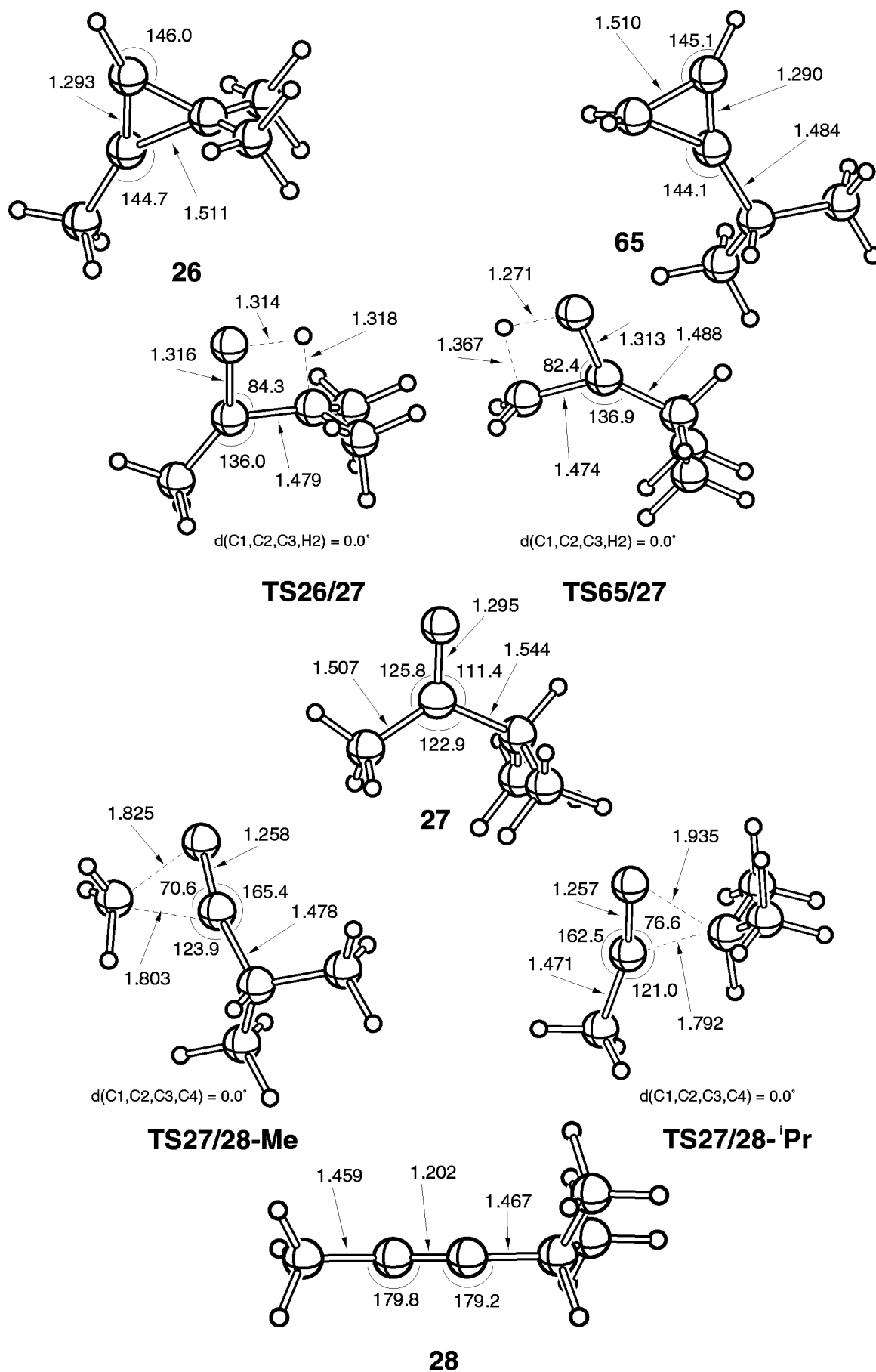


Abbildung 79: Berechnete Strukturen der C_6H_{10} -Vinyliden-Isomerisierungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

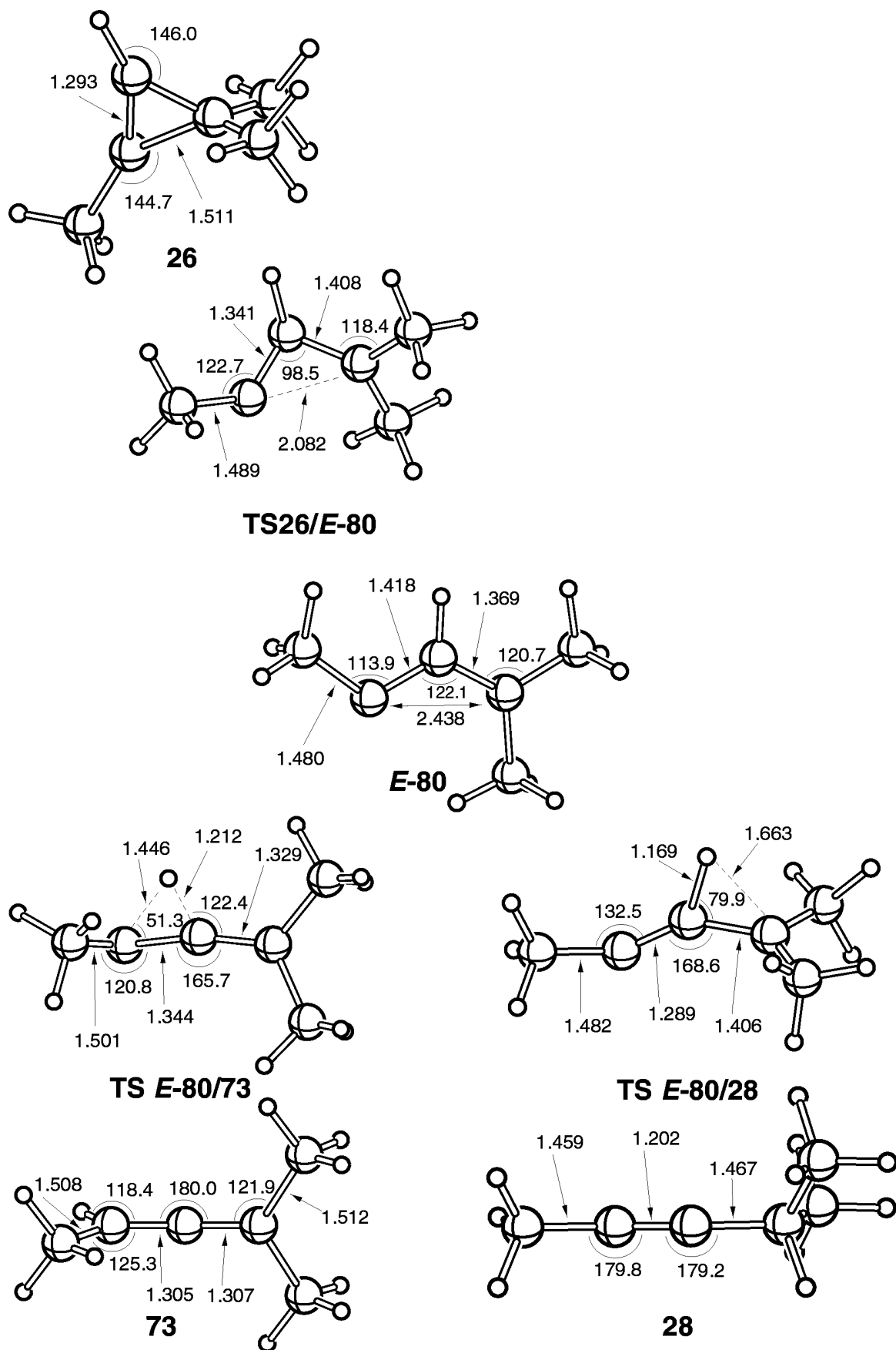


Abbildung 80: Berechnete Strukturen der C_6H_{10} -Vinylcarben-Isomerisierungen von **26** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

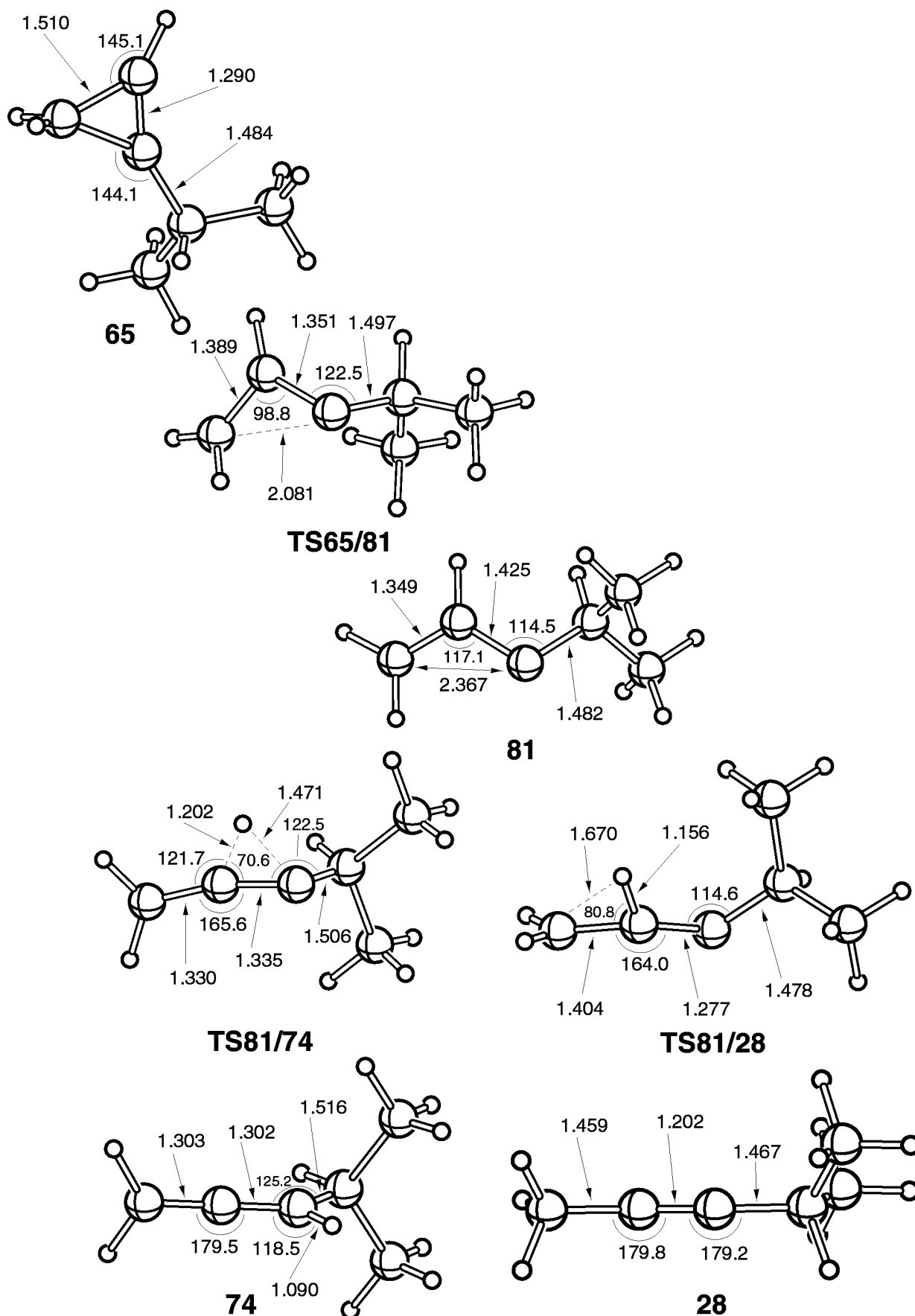


Abbildung 81: Berechnete Strukturen der C_6H_{10} -Vinylcarben-Isomerisierungen von **65** auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau

11. Literaturverzeichnis

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797-869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781-853.
- [2] P. R. v. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3292.
- [3] R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1406-1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1347-1350.
- [4] Y. Osamura, S. K. Schaefer III, S. K. Gray, W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1904-1907.
- [5] P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 107-114.
- [6] K. M. Ervin, J. Ho, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* **1989**, 91, 5975-5992.
- [7] J. A. Pople, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 343-346.
- [8] D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 397-400.
- [9] R. P. Durán, V. T. Amorebieta, A. J. Colussi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3154-3155.
- [10] T. Carrington, L. M. Hubbard, H. F. Schaefer III, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4347-4354.
- [11] Y. Yamaguchi, G. Vacek, J. R. Thomas, B. J. DeLeeuw, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1984**, 100, 4969-4980.
- [12] S. M. Burnett, A. E. Stevens, C. S. Feigerle, W. C. Lineberger, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 100, 124-128.
- [13] P. S. Skell, F. A. Fagone, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7862-.
- [14] a) R. F. C. Brown, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 655-661.
b) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. P. Jackman, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 579-586.
c) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. P. Jackman, *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 1757-1767.
- [15] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7082-7084.
- [16] a) C. J. Pope, J. A. Marr, J. B. Howard, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11001-11013.
b) K.-H. Homann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2572-2590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2434-2451.
c) K. Kohse-Höinghaus, *Chem. unserer Zeit* **1998**, 32, 242-250.
- [17] P. S. Skell, J. E. Villaume, F. A. Fagone, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7866-7867.
- [18] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1212-1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1164-1170.
- [19] R. Srinivasan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1041-1042.
- [20] R. D. Streeper, P. D. Gardner, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 767-770.

- [21] E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5680-5687.
- [22] M. Yoshimine, J. Pacansky, N. Honjou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4198-4209, und darin zitierte Literatur.
- [23] R. Walsh, C. Wolf, S. Untiedt, A. de Meijere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 421-422.
- [24] a) H. Hopf, A. Plagens, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1467-1468.
b) H. Hopf, A. Plagens, R. Walsh, *Liebigs Ann.* **1996**, 825-835.
- [25] I. R. Likhovorik, D. W. Brown, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6175-6178.
- [26] H. Hopf, W. Graf von der Schulenburg, R. Walsh, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 415-417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 381-383.
- [27] W. Graf von der Schulenburg, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, **1995**.
- [28] a) G. Wachholz, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, **1984**.
b) H. Hopf, G. Wachholz, R. Walsh, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3579-3587.
- [29] R. Köster, S. Arora, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1219-1235.
- [30] P. Binger, P. Wedemann, R. Goddard, U. H. Brinker, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6462-6464.
- [31] R. M. Magid, B. G. Talley, S. Souther, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 825-827.
- [32] B. M. Trost, S. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 408-422.
- [33] Das Programm steht im World Wide Web (WWW) zum Download bereit unter http://www.tu-bs.de/institute/org-chem/hopf/hopf_staff/schulenburg/KinModel.zip.
- [34] M. S. Baird, H. L. Fitton, W. Clegg, A. McCamley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 321-326.
- [35] E. V. Dehmlow, J. Wilkenloh, *J. Chem. Res. (S)* **1984**, 396-397.
- [36] a) A. T. Blades, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 1401-1407.
b) B. S. Rabinovitch, P. W. Gilderson, A. T. Blades, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2994-2996.
- [37] a) S. J. Getty, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2085-2093.
b) J. E. Baldwin, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7513-7522.
c) J. E. Baldwin, T. B. Freedman, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10934-10935.
- [38] S. Untiedt, Dissertation, Hamburg, **1993**.
- [39] Persönliche Mitteilung von R. Walsh, University of Reading, **1996**.
- [40] M. S. Baird, W. Nethercott, P. D. Slowey, *J. Chem. Res. (M)* **1985**, 3815-3829.

- [41] J. A. Landgrebe, L. W. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 395-400.
- [42] H. Dürr, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 369-379.
- [43] P. Dowd, A. Gold, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2, 85-86.
- [44] H. M. Frey, R. J. Ellis, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4770-4773.
- [45] W. Kirmse, *Carbene Chemistry, Vol. 1*, Academic Press, New York, London, **1971**, 236-250.
- [46] a) R. J. Ellis, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5578-5583.
b) W. R. Roth, J. König, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 688, 28-39.
- [47] a) C. A. Wellington, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 1671-1674.
b) G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6705-6707.
c) W. E. Farneth, M. W. Thomsen, N. L. Schultz, M. A. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4001-4006.
- [48] I. M. Bailey, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, 74, 1146-1158.
- [49] R. Walsh, S. Untied, M. Stohlmeier, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 637-642.
- [50] B. J. Fahie, W. J. Leigh, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1859-1867.
- [51] R. Freeman, H. D. W. Hill, R. Kaptein, *J. Magn. Reson.* **1972**, 7, 327-329.
- [52] Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß die Integrationswerte von ^{13}C -Signalen bei Pulse-Delay Zeiten von mehr als 120 s sich nicht mehr ändern.
- [53] a) J. Casanova, Jr., N. D. Werner, R. E. Schuster, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3473-3482.
b) C. Rüchardt, M. Meier, K. Haaf, J. Pakusch, E. K. A. Wolber, B. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 907-915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 893-901.
- [54] F. W. Schneider, B. S. Rabinovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4215-4230.
- [55] A. Doughty, G. B. Bacskey, J. C. Mackie, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13546-13555.
- [56] W. R. Roth, J. König, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 24-32.
- [57] P. J. Stang, M. G. Mangum, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1459-1464.
- [58] P. J. Stang, M. G. Magnum, D. P. Fox, P. Haak, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4562-4569.
- [59] a) C. Lee, W. Yang, G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
c) A. D. Becke, *J. Comput. Chem.* **1999**, 20, 63ff.
d) B. Engels, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47, 188-191.

- [60] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94, Revision E.2*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, U.S.A., **1995**.
- [61] H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 103-124.
- [62] H. M. Frey, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 58, 957-960.
- [63] D. A. Plattner, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4405-4406.
- [64] D. A. Hrovat, J. A. Duncan, W. T. Bordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 169-175.
- [65] K. A. Black, S. Wilsey, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5622-5627.
- [66] Persönliche Mitteilung von C. Kötting, Ruhr-Universität Bochum, **1998**.
- [67] J. Breiding, H. Bürger, C. Kötting, R. Kopitzky, W. Sander, M. Senzlober, W. Thiel, H. Willner, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2072-2075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1983-1985.
- [68] C. Kötting, W. Sander, J. Breiding, W. Thiel, M. Senzlober, H. Bürger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 219-220.
- [69] N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 347-352, und darin zitierte Literatur.
- [70] M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabazzana, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 344-347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 332-335.
- [71] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- [72] *Delphi, V 3.0*, Inprise Corp. (Borland International Inc.), **1997**.
- [73] *Spartan, V 4.1*, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Ave., #370, Irvine, CA 92715 U.S.A., **1996**.
- [74] T. S. Hehre, W. W. Huang, W. J. Hehre, *The SPARTAN 4.1 User's Guide*, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Ave., #370, Irvine, CA 92715 U.S.A., **1996**.
- [75] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1971**, S. 19ff.
- [76] Wannagat, Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540-1547.
- [77] G. M. Whitesides, W. J. Ehmman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3800-3807.
- [78] H. Keul, B. Pfeffer, K. Griesbaum, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2193-2204.
- [79] P. S. Clezy, B. N. Ravi, L. van Thuc, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 419-432.
- [80] H. H. Keah, D. Rae, D. G. Hawthorne, *Aust. J. Chem.* **1992**, 45, 659-669.

- [81] M. S. Baird, H. H. Hussain, W. Nethercott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1845-1853.
- [82] M. S. Baird, H. H. Hussain, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 27, 5143-5146.
- [83] E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 521-533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 493-505.
- [84] M. Murray, in E. Müller (Ed.): *Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Allenes bzw. Kummulene*, Vol. V/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1977**, S. 985-990.
- [85] Isotopen-markierte Verbindungen wurden nach den IUPAC-Regeln benannt.
- a) International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenklatur der Organischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo **1997**, S. 185-193.
 - b) American Chemical Society, Chemical Abstracts Service: "Chemical Substance Index Names", *Chemical Abstracts* **1992**, *Index Guide*, 220, 223I-225I.
 - c) W. A. Boughton, *Science* **1934**, 79, 159-160.
- [86] A. J. Schipperijn, P. Smael, *Recueil* **1973**, 92, 1159-1166.
- [87] T. V. Akhachinskaya, I. O. Shapiro, N. A. Donskaya, Y. S. Shabarov, A. I. Shatenshtein, *J. Org. Chem. Uddr., Engl. Ed.* **1985**, 21, 421-426; *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1985**, 21, 465-470.
- [88] A. A. Frimer, T. Farkash, M. Sprecher, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 989-995.
- [89] F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 598.
- [90] a) C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.* **1926**, 113A, 230-233.
b) O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1617-1629.
c) L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 225-242.
- [91] K. Schwetlick, *Chemische Kinetik*, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1982**.
- [92] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107-115.
- [93] R. A. Friedel, H. L. Retcofsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1300-1306.
- [94] D. F. Koster, A. Danti, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 486-491.
- [95] C. M. Adams, G. Cerioni, A. Hafner, H. Kalchhauser, W. v. Phillipsborn, R. Prewo, A. Schenk, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1116-1142.
- [96] E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1-13.
- [97] a) C. W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1971**.
b) C. W. Gear in *Information Processing, Vol. 1* (Hrsg.: A. Morell), North Holland, Amsterdam, **1969**, S. 187ff.
c) A. Jones, *Recent Advances in the Analysis of Kinetic Data*, in *A Specialist Periodical Report, Reaction Kinetics, Vol. 1* (Hrsg.: P. G. Ashmore), The Chemical Society, London, **1974**.

- d) R. D. Grigorieff, *Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen, Band 2*, Teubner, Stuttgart, **1977**, S. 90ff, S. 236 ff.
- e) Weitere Beispiele zur Anwendung des Gear-Algorithmus bei der Ermittlung von Gasphasen-Kinetiken finden sich in: H. Hopf, G. Wachholz, R. Walsh, A. de Meijere, S. Teichmann, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 377-382; H. Hopf, G. Wachholz, R. Walsh, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 711-721, G. McGaffin, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1993** und in D. Faber, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1997**.
- [98] J. Phillips, *The NAG Library: A Beginner's Guide*, Clarendon Press, Oxford, **1986**.
- [99] *Maple V, Release 4.00c*, Waterloo Maple Inc., 57 Erb Street W. Waterloo, Ontario Canada N2L 6C2, **1996**.
- [100] M. J. Frisch, Æ. Frisch, J. B. Foresman, *Gaussian 94 User's Reference*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1995**, und darin zitierte Literatur.
- [101] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1996**, 63-70, und darin zitierte Literatur.
- [102] M. W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 391-399.

Danksagungen

Ich danke allen, die meine Arbeit durch Rat und Tat zur Seite standen und meine Arbeit gefördert haben. Meinen Laborkollegen danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und zahlreiche Anregungen, insbesondere Dr. S. Boganov (Reading, Zelinsky Institut, Moskau), G. Dormer (Reading), Dr. D. Faber (AK De Meijere, Göttingen), Dipl.-Chem. D. Fischer, Dipl.-Chem. A. Glümer, Dr. S. Hagen, Dr. O. Jarosch (AK Szeimies, HU Berlin), Dipl.-Chem. O. Klein, Dr. U. Richter (AK De Meijere, Göttingen), Dipl.-Chem. D. Schmidt, Dipl.-Chem. S. Soestmann, Dr. J. Steckelberg, Dr. H. Wada (Reading, Kyoto), Dr. J. Wolff.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. H. Hopf, der diese Arbeit fachlich sowie finanziell unterstützt hat, und mir viel Freiraum zur Umsetzung dieser Arbeit gegeben hat.

I am also very grateful to Prof. Dr. R. Walsh for his co-operative and financial support, for all the very helpful advice, and also for numerous valuable and stimulating discussions.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. N. Goldberg für die fachliche Unterstützung und Zusammenarbeit sowie für die zahlreichen Diskussionen besonders bei den theoretischen Untersuchungen in dieser Arbeit.

Herrn Dr. J. Grunenberg und Herrn Prof. Dr. R. Herges bedanke ich mich für den Rat und die Tips in Bezug auf den theoretischen Teil dieser Arbeit. Herrn Dr. O. Jarosch (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Szeimies, Humboldt Universität Berlin) bedanke ich mich für die Durchführung der DFT-Berechnungen von **14**, **39** und **TS14/39**.

Für die Aufnahme der hochaufgelösten NMR-Spektren und Unterstützung bei der Interpretation der Spektren danke ich Frau P. Holba-Schulz, Frau I. Rübesamen und besonders Prof. Dr. L. Ernst sowie Dr. P. Heath aus Reading.

Bei Frau I. Knust bedanke ich mich für die routinemäßige Aufnahme der UV-Spektren und bei Frau R. Sabrotzky sowie bei Frau K. Kadhim für die IR-Spektren.

Frau D. Döring und Herrn Dr. H.-M. Schiebel danke ich für die Aufnahme der MS-Spektren und Herrn Dr. L. Witte für die Aufnahme der GC/MS-Spektren.

Frau M. Monien und Frau G. Krafft danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Für die kritische Durchsicht dieser Arbeit bedanke ich mich bei Dr. N. Goldberg, Dipl.-Chem. A. Papaflippopoulos und Dipl.-Chem. J. Szurowski.

Finally, I would like to express my thanks to all members of the Department of Physical Chemistry for the very hospital reception in Reading.

Der EU (Sokrates-Programm) sowie dem Förderverein des Instituts für Organische Chemie an der Technischen Universität Braunschweig e.V. danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Vor- und Zuname: Wilhelm-Karl Graf von der Schulenburg
Geburtsdatum: 18.07.1967
Geburtsort: Bielefeld
Eltern: Dr. Hardnak Graf von der Schulenburg
Gesche Gräfin von der Schulenburg, geb. Junge
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Schullaufbahn:

1974 - 1978 Grundschule Asemissen und Leopoldshöhe bei Bielefeld
1978 - 1979 Gymnasium Heepen in Bielefeld
1979 - 1983 Internat Luisenlund (Gymnasium) bei Schleswig
1983 - 1988 Helmholtz Gymnasium in Bielefeld
31. Mai 1988 Abiturprüfung

Bundeswehr:

1988 - 1989 Wehrdienst

Berufsausbildung:

01.10.1989 Beginn des Hochschulstudiums an der Technischen Universität Braunschweig in Fachrichtung Chemie
28.01.1992 Diplomvorprüfung
Juli - Dezember 1993 Vertiefungspraktikum in Organischer Chemie am Department of Chemistry, Monash University, Melbourne, Australien, unter der Leitung von Prof. Dr. W. R. Jackson
13.12.1995 Diplomhauptprüfung
Thema der Diplomarbeit: *Darstellung und thermische Isomerisierung von Cyclopropenen: Nachweis einer Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung.*
Betreuer: Prof. Dr. H. Hopf und Prof. Dr. R. Walsh
Dezember 1995 - August 1998 Anfertigung der Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hopf und Prof. Dr. R. Walsh am Institut für Organische Chemie der Technische Universität Braunschweig sowie am Department of Physical Chemistry, University of Reading, UK
November 1995 - Dezember 1996 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig
Januar 1997 - Dezember 1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig